RÖNTGENOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN AN CYCLOHEXANDERIVATEN. DIE STRUKTUREN DER (+,-)-TRANS-CYCLOHEXAN-DICARBONSÄURE (1,2) UND EINES KALIUMSALZES DER TRANS-CYCLOHEXANDICARBONSÄURE (1,4)

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Peter Luger

aus Berlin

1970

RÖNTGENOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN AN CYCLOHEXANDERIVATEN. DIE STRUKTUREN DER (+,-)-TRANS-CYCLOHEXAN-DICARBONSÄURE (1,2) UND EINES KALIUMSALZES DER TRANS-CYCLOHEXANDICARBONSÄURE (1,4)

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Peter Luger

aus Berlin

Erster Berichter: Prof. Dr. K. Plieth

Zweiter Berichter: Prof. Dr. J. Fuchs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Mai 1970

Tag der Promotion : 13. JULI 1970

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

Seite

§1 Einleitung 1

1. Historischer Überblick über die Strukturforschung am Cyclohexan 1

2. Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit 3

§2 Kristallographische Grundlagen 4

1. Das Problem der Röntgenstrukturanalyse 4

2. Darstellung der wichtigen Funktionen durch Fouriersummen 7

§3 Die experimentelle röntgenographische Arbeit 10

1. Das Programm „WEISS" zur Darstellung von reziproken Gittern 10

2. Messungen am Automatischen Einkristalldiffraktometer 16

§4 Die (+,-)-Trans-Cyclohexandicarbonsäure(1,2) 20

1. Lösung des Phasenproblems 20

a. Die Pattersonsynthese 21

b. Reduktion der Freiheitsgrade 24

c. Das Programm „TURN" zur Bestimmung der Parameter des Cyclohexanringes 27

d. Bestimmung der Carboxylgruppe aus dem Harker-Schnitt 33

2. Übersicht über die Ergebnisse der Strukturaufklärung 35

§5 Das Mono-Kalium-sesqui[Trans-Cyclohexandicarbonsäure (1,4)]-Salz 38

1. Die Schweratommethode 38

2. Darstellung der Substanz und der Kristalle 39

3. Festlegung von Raumgruppen und Zellinhalt 40

a. Filmaufnahmen 40

b. Präzionsmessung der Gitterkonstanten 41

c. Dichtebestimmung und Zellinhalt 44
4. Verlauf der Strukturaufklärung 45
a. Intensitätsmessungen 45
b. Lösung des Phasenproblems 47
c. Verfeinerungen 49
d. Bestimmung der Wasserstoff-Atome 50
5. Diskussion der Struktur 51
a. Die Cyclohexanringe 51
b. Die Bindungsverhältnisse an den Carboxylgruppen 54
c. Der Aufbau des Gitters 60
§6 Zusammenfassung 62
§7 Tabellen 63
1. Röntgenographische Daten 63
2. Quellenprogramme 83
§8 Literaturverzeichnis 97

1. Einleitung

1. Historischer Überblick über die Strukturforschung am Cyclohexan

Bevor die ersten röntgenographischen Untersuchungen am Cyclohexan möglich waren, konnte sich die Wissenschaft nicht auf eine einheitliche Auffassung über die Form des Cyclohexan-Moleküls einigen. Nachdem Kekulé die sechs Atome des Benzolringes in einer Ebene angeordnet hatte, glaubte man vielfach, daß auch der Cyclohexanring diese, besonders einfache, ebene Form haben müßte. Dagegen leiteten Sachse 1890 [1] und Mohr [2] die beiden heute als klassisch zu bezeichnenden nicht-ebenen Modelle des Cyclohexanringes aus der Baeyerschen Spannungstheorie her.

Nach dieser Theorie ist eine Kohlenstoffverbindung dann am energieärmsten, wenn die Valenzen des Kohlenstoffs in tetraedrische Richtung wirken. Unter dieser Voraussetzung sind für den Cyclohexanring zwei Formen möglich, einmal die allgemein als Sesselform (Abb.1), zum anderen die als Wannenform (Abb.2) bezeichnete.

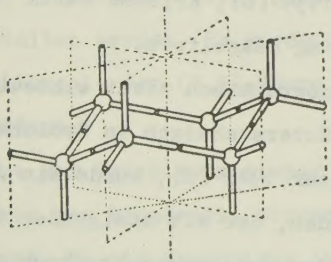

Abb.1 aus [2]

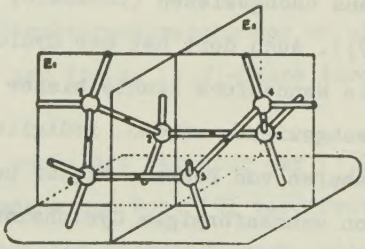

Abb.2 aus [2]

Die Eigensymmetrie der Sesselform ist trigonal-skalenoëdrisch, die

der Wannenform rhombisch-pyramidal. Im Streit um die Form des Cyclohexanringes erlangte die Cyclohexandicarbonsäure(1,2) eine gewisse negative Berühmtheit, denn aus der Unmöglichkeit, an der Cis-Form eine optische Aktivität nachzuweisen, leiteten Werner und Conrad 1899 [3] die - falsche - Behauptung ab, daß der Cyclohexanring eben sein müßte.

Eine erste, ebenfalls fehlerhafte, röntgenographische Untersuchung wurde 1930 von Hassel und Krinsstad [4] durchgeführt. 1938 wurde dann die Struktur des Cyclohexanringes endgültig von Hassel und Sommerfeldt [5] geklärt.

Sie fanden bei -5°C eine kubische Elementarzelle mit a = 8,76 Å und Z = 4. Als Raumgruppe wurde T^1 - P23 gefunden. Wegen der allgemeinen zwölf-zähligen Lage in T^1 mußten die vier Schwerpunkte in Raumdiagonalen liegen. Da diese drei-zählige Achsen darstellen, kamen als mögliche Molekülformen nur noch die ebene und die Sesselform in Frage. Mit der Annahme der Sesselform gelang es schließlich, die Struktur zu klären.

Später wurde bei -180°C einemonokline Modifikation des Cyclohexans nachgewiesen (Lonsdale, Smith 1939 [6], Krishna Murti 1958 [7]). Auch dort hat der Cyclohexanring Sesselform.

Die Wannenform konnte bisher röntgenographisch nicht eindeutig nachgewiesen werden, lediglich bei Untersuchungen an Cyclohexan-Dämpfen von Becket, Pitzer und Spitzer 1947 [8], wurde ein Anteil von wannenförmigem Cyclohexan gefunden, der mit steigender Temperatur zunahm. Mit der Aufklärung der Cyclohexan-Struktur durch Hassel und Sommerfeldt wurde die Aufmerksamkeit der Forschung nunmehr auf das Studium einfacher Verbindungen des Cyclohexans gelenkt. In den folgenden Jahren wurden vor allem Alkohole und Halogenderivate untersucht. Wegen der großen Schwierigkeiten,

mit denen die Durchführung einer röntgenographischen Strukturbestimmung in einer Zeit ohne Elektronenrechner verbunden war, konnten i.a. jedoch nur Gitterkonstanten und Raumgruppe oder die Ergebnisse von Projektionen angegeben werden.

2. Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit

Mit der vorliegenden Arbeit sollte ein Beitrag zur Erforschung der seit Werners und Conrads historischem Irrtum berühmten Cyclohexandicarbonsäuren geliefert werden. Speziell beschäftigt sie sich mit der (+,-)-Trans (1,2)- und mit der Trans (1,4)-Form. Beide Säuren stellen sog. „Leichtatomsubstanzen" dar, d.h. sie bestehen ausschließlich aus Elementen relativ geringen und fast gleichen Atomgewichts. Da die Lösung des Phasenproblems bei Leichtatomstrukturen äußerst schwierig ist, sollte versucht werden, durch Darstellung von sauren Kaliumsalzen beide Substanzen der Schweratommethode zugänglich zu machen. Während diese Versuche bei der (1,4)-Säure erfolgreich waren und zu einem bisher in der Literatur nicht genanntem Salz dieser Säure führte, konnten bei der (1,2)-Säure keine geeigneten Kristalle eines Kalium-Salzes erhalten werden. Es wurden daher Strukturuntersuchungen an einem Kaliumsalz der (1,4)-Säure und an der freien (1,2)-Säure durchgeführt.

Kurz vor Beendigung dieser Arbeit wurde die Struktur der (1,2)-Säure von Benedetti, Corradini, Pedone und Post [9] veröffentlicht. Da die Ergebnisse im wesentlichen übereinstimmen, soll in dieser Arbeit hauptsächlich auf das Verfahren eingegangen werden, mit dem das Phasenproblem gelöst wurde. Es ist der Faltmolekülmethode ähnlich und bisher nicht benutzt worden.

Das Phasenproblem bei dem Kalium-Salz der (1,4)-Säure ist mit der üblichen Schweratommethode gelöst worden. Daher soll hier das Schwergewicht auf der Beschreibung der Struktur liegen.

§2 Kristallographische Grundlagen

1. Das Problem der Röntgenstrukturanalyse

In der röntgenographischen Strukturforschung an Einkristallen sind der Messung direkt zugänglich die Intensitäten der Bragg-Reflexe, die sich innerhalb der Ewaldschen Beugungskugel befinden. Jeder Bragg-Reflex ist eineindeutig einer Netzebene $\mathfrak{g}$ der Form

$$\mathfrak{g} = h\,\mathfrak{b}_1 + k\,\mathfrak{b}_2 + l\,\mathfrak{b}_3 \qquad ; h,k,l \in \mathbb{Z} \qquad (1)$$

zugeordnet, für die gilt

$$\frac{|\mathfrak{g}| \cdot \lambda}{2} \leq 1 \qquad (2)$$

Dabei ist λ die Wellenlänge der benutzten Strahlung, $\mathfrak{b}_1, \mathfrak{b}_2, \mathfrak{b}_3$ sind die Basisvektoren des reziproken Gitters, die mit den Gitterkonstanten $\mathfrak{a}_1, \mathfrak{a}_2, \mathfrak{a}_3$ über

$$\mathfrak{a}_i \mathfrak{b}_k = \delta_{ik} \qquad \text{(Kronecker-Symbol)} \qquad (3)$$

zusammenhängen.

Ist

$$\mathfrak{b} = r\,\mathfrak{b}_1 + s\,\mathfrak{b}_2 + t\,\mathfrak{b}_3$$

ein beliebiger Vektor im reziproken Gitter, so ist bekanntlich die experimentell beobachtete Intensität $J(\mathfrak{b})$ dem Quadrat des Strukturfaktors proportional

$$\frac{J(\mathfrak{b})}{J_0} \sim F(\mathfrak{b})\; F^*(\mathfrak{b}) = |F(\mathfrak{b})|^2 \qquad (4)$$

wenn man als Strukturfaktor den Betrag der Strukturamplitude $F(\mathfrak{b})$ bezeichnet. F^* ist die konjugiert Komplexe Zahl zu F. Die Strukturamplitude ist durch Fouriertransformation mit der Elektronendichte verbunden:

$$F(\mathfrak{h}) = \mathfrak{F}(\varrho(\mathfrak{u})) = \int_V \varrho(\mathfrak{u}) e^{-2\pi i(\mathfrak{h}\mathfrak{u})} dV \qquad (5)$$

$$\varrho(\mathfrak{u}) = \mathfrak{F}^{-1}(F(\mathfrak{h})) = \int_{Vr} F(\mathfrak{h}) e^{2\pi i(\mathfrak{h}\mathfrak{u})} dVr \qquad (6)$$

Das Volumenintegral erstreckt sich dabei in (5) über den physikalischen Raum, in (6) über den reziproken Raum. $\mathfrak{u}$ ist ein Ortsvektor im physikalischen Raum.

Die für die praktische Strukturanalyse wichtige Pattersonfunktion erhält man aus der Symmetrieeigenschaft $\mathfrak{F}(\varrho(-\mathfrak{u})) = F^*(\mathfrak{h})$ und dem Faltungstheorem der Fouriertransformation.

Für den unendlich großen Kristall bezeichnet man als Pattersonfunktion:

$$P(\mathfrak{u}) = \varrho(\mathfrak{u}) \frown \varrho(-\mathfrak{u}) = \varrho(\mathfrak{u})^{\frown 2} = \mathfrak{F}^{-1}(F(\mathfrak{h})F^*(\mathfrak{h})) = \int_{Vr} F(\mathfrak{h})F^*(\mathfrak{h}) e^{2\pi i(\mathfrak{h}\mathfrak{u})} dVr \qquad (7)$$

Diese läßt sich im Gegensatz zur Elektronendichtefunktion direkt aus den gemessenen Intensitätsdaten nach (4) berechnen.

Eine übersichtliche Darstellung des Problems der Röntgenstrahlstrukturanalyse haben HOSEMANN und BAGCHI [11] in Form des folgenden Diagramms gegeben:

$$\begin{array}{ccc} J(\mathfrak{h}) & \longrightarrow & |F(\mathfrak{h})| \underset{\mathfrak{F}}{\overset{\alpha}{\rightleftarrows}} F(\mathfrak{h}) \\ & & \beta \downarrow \qquad\qquad \mathfrak{F} \uparrow\downarrow \beta \\ & & P(\mathfrak{u}) \underset{\mathfrak{E}}{\overset{\gamma}{\rightleftarrows}} \varrho(\mathfrak{u}) \end{array} \qquad (8)$$

Links oben steht die der Messung zugängliche Größe $J(\mathfrak{h})$, rechts unten das gesuchte Ergebnis, die Elektronendichtefunktion $\varrho(\mathfrak{u})$.

Die ausgezogenen Pfeile geben die Schritte an, die direkt und eindeutig durchführbar sind.

β) Fouriertransformation: Aus bekannten Strukturamplituden ist die Elektronendichte, aus den Strukturfaktoren die Pattersonfunktion zu berechnen.

δ) Rückrechnung: Aus einem Strukturvorschlag, d.h. einer vorgegebenen Elektronendichteverteilung können die theoretischen Strukturamplituden F_c rückgerechnet werden.

Ein Maß für die Güte des Strukturmodelles wird durch den Zuverlässigkeitsindex

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \qquad (9)$$

gegeben, der auch einfach als R-Wert (ramification index) bezeichnet wird. Die Summation in (9) erstreckt sich über alle beobachteten Reflexe, F_o ist der aus der beobachteten Intensität bestimmte Strukturfaktor.

ε) Faltungsquadrat: Das Faltungsquadrat einer gegebenen Elektronendichte ist berechenbar, diese Operation wird z.B. bei der Faltmolekülmethode benutzt.

Die durch die gestrichelten Pfeile angedeuteten Operationen sind nicht ohne weiteres durchführbar:

α) Dieser Schritt enthält das Phasenproblem der Kristallographie. Durch die Intensitätsmessung wird zwar der Strukturfaktor, nicht aber seine Phase und damit die Strukturamplitude bekannt.

Zur Lösung des Phasenproblems dienen verschiedenen Methoden wie trial and error, Schweratommethode, statistische Methoden usw.

γ) Dieser Schritt wird von Hosemann und Bagchi [12] als Faltungswurzel bezeichnet. Sie zeigen, daß unter gewissen Voraussetzungen, die in der Strukturanalyse recht oft erfüllt sind, eine direkte Berechnung der Faltungswurzel grundsätzlich möglich ist. Zur Durchführung geben sie ein Faltungspolynom an, dessen Berechnung aber nur dann erfolgsversprechend ist, wenn genaue Intensitäten und ein genügend großer Rechner zur Verfügung stehen. In der Praxis ist der Schritt γ noch nie versucht worden.

Die Ausführung der Operationen α oder γ kann man also als <u>das</u> grund-

.egende Problem jeder röntgenographischen Strukturuntersuchung bezei-
:hnen.

2. Darstellung der wichtigsten Funktionen durch Fouriersummen

)ie Elektronendichte in der Elementarzelle ist durch die Summe der
Elektronendichten der einzelnen Atome gegeben:

$$\varrho(\mathfrak{r}) = \sum_{i=1}^{N} \varrho_i(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}_i) \tag{10}$$

wenn N die Anzahl der Atome in der Zelle ist, deren Ortsvektor $\mathfrak{r}_i$ ist.
Strukturamplitude und Elektronendichte sind nach (5) bzw. (6) durch
Fouriertransformation miteinander verknüpft. Aus (10) folgt mit dem
Shift-Theorem

$$F(\mathfrak{h}) = \mathfrak{F}(\varrho(\mathfrak{r})) = \sum_{i=1}^{N} f_i e^{2\pi i(\mathfrak{h}\mathfrak{r}_i)} \tag{11}$$

wobei die

$$f_i = \mathfrak{F}(\varrho_i) \tag{12}$$

als Atomformamplituden bezeichnet werden.
Für das Quadrat des Strukturfaktors gilt nach (11)

$$|F(\mathfrak{h})|^2 = F(\mathfrak{h})F^*(\mathfrak{h}) = \sum_{i=1}^{N}\sum_{K=1}^{N} f_i f_K e^{2\pi i(\mathfrak{h}(\mathfrak{r}_i - \mathfrak{r}_K))} \tag{13}$$

Da wegen der dreidimensionalen Periodizität in Einkristallen die
Intensitätsfunktion nur an diskreten Stellen von Null verschieden
ist, und zwar genau an den Stellen $\mathfrak{h}=\mathfrak{f}$, wobei $\mathfrak{f}$ von der Form (1)
ist, lassen sich die wichtigsten Formeln (6) und (7) als Fouriersumen darstellen.
Schreibt man noch

$$F(\mathfrak{f}) = |F(\mathfrak{f})|\ e^{2\pi i\delta(\mathfrak{f})},$$

wobei $\delta(\mathfrak{H})$ die Phase von $F(\mathfrak{H})$ ist, so geht (6) über in

$$\rho(\mathfrak{r}) = \frac{1}{V}\sum_{\mathfrak{H}} |F(\mathfrak{H})|\, e^{2\pi i[\delta(\mathfrak{H}) + (\mathfrak{H}\mathfrak{r})]}$$

Faßt man die Summanden mit den Argumenten $\mathfrak{H}$ und $-\mathfrak{H}$ zusammen, so gilt

$$|F(\mathfrak{H})|\, e^{2\pi i[\delta(\mathfrak{H}) + (\mathfrak{H}\mathfrak{r})]} + |F(-\mathfrak{H})|\, e^{2\pi i[\delta(-\mathfrak{H}) + (-\mathfrak{H}\mathfrak{r})]}$$
$$= |F(\mathfrak{H})|\, e^{2\pi i[\delta(\mathfrak{H}) + (\mathfrak{H}\mathfrak{r})]} + |F(\mathfrak{H})|\, e^{-2\pi i[\delta(\mathfrak{H}) + (\mathfrak{H}\mathfrak{r})]},$$

wenn man nach dem Friedelschen Gesetz $|F(-\mathfrak{H})| = |F(\mathfrak{H})|$ und $\delta(-\mathfrak{H}) = -\delta(\mathfrak{H})$ voraussetzt. Durch Anwendung des Eulerschen Satzes geht der letzte Ausdruck über in

$$2|F(\mathfrak{H})|\cos[\delta(\mathfrak{H}) + (\mathfrak{H}\mathfrak{r})] \qquad \Longrightarrow$$

$$\rho(\mathfrak{r}) = \frac{F(000)}{V} + \frac{2}{V}\sum_{h=0}^{+\infty}\sum_{k=-\infty}^{+\infty}\sum_{l=-\infty}^{+\infty}{}' |F(hkl)| \cos 2\pi(hx + ky + lz + \delta(hkl)) \tag{14}$$

$(hkl) \neq (000)$

wenn $\mathfrak{r} = (x,y,z)$ und $\mathfrak{H} = (h,k,l)$ ist.

Analog erhält man aus (7)

$$P(\mathfrak{r}) = \frac{|F(000)|^2}{V} + \frac{2}{V}\sum_{h=0}^{+\infty}\sum_{k=-\infty}^{+\infty}\sum_{l=-\infty}^{+\infty}{}' |F(hkl)|^2 \cos 2\pi(hx + ky + lz)$$

oder wenn man wie üblich bei Betrachtung der Pattersonfunktion $\mathfrak{r}$ ersetzt durch $\mathfrak{u} = (u,v,w)$

$$P(\mathfrak{u}) = \frac{|F(000)|^2}{V} + \frac{2}{V}\sum_{h=0}^{+\infty}\sum_{k=-\infty}^{+\infty}\sum_{l=-\infty}^{+\infty}{}' |F(hkl)|^2 \cos 2\pi(hu + kv + lw) \tag{15}$$

Die Gleichung (11) gilt für ruhende Atome. Berücksichtigt man die thermischen Schwingungen, die jedes Atom um seine Gleichgewichtslage ausführt, so muß man ein diese Schwingungen berücksichtigen-

des Glied T_i eimführen, das im isotropen Fall die Form

$$T_i^i = e^{-Bi \sin^2 \theta/\lambda^2} \tag{16}$$

im anisotropen die Form

$$T_i^a = e^{-(\beta_{11i}h^2 + \beta_{22i}k^2 + \beta_{33i}l^2 + 2\beta_{12i}hk + 2\beta_{13i}hl + 2\beta_{23i}kl)}$$

hat. Dabei hängt der Winkel θ über die Bragg'sche Gleichung

$$\lambda = 2 \frac{1}{|\mathfrak{H}|} \sin \theta \tag{17}$$

mit $\mathfrak{H}$ zusammen.

B bezeichnet man als isotropen, den Tensor (β_{ik}) als anisotropen Temperaturfaktor. Formel (11) geht dann über in

$$F'(\mathfrak{H}) = \sum_{i=1}^{N} f_i T_i \, e^{2\pi i(\mathfrak{H}\mathfrak{r}_i)} \tag{18}$$

In die Formeln (14) und (15) ist dann die gemäß (18) modifizierte Strukturamplitude einzusetzen.

§3 Die experimentelle röntgenographische Arbeit

1. Das Programm "WEISS" zur Darstellung von reziproken Gittern.

Die röntgenographischen Experimente wurden für beide Strukturen nach dem gleichen routinemäßigen Verfahren in zwei Stufen durchgeführt. Zunächst werden von geeigneten Einkristallen Drehkristall und Weissenbergaufnahmen angefertigt. Als Drehachse wird eine sich auf Grund des Kristallhabitus anbietende Vorzugsrichtung gewählt. Unter Berücksichtigung der auf den Weissenbergaufnahmen eventuell erkennbaren Intensitätssymmetrien und Auslöschungsregeln werden die Zelle und die vermeintliche Raumgruppe festgelegt.
Für die Auswertung und Umzeichnung der Weissenbergaufnahmen wurde ein FORTRAN IV-Programm "WEISS" entwickelt. Bekanntlich kann man aus den auf einer Weissenbergaufnahme gemessenen Koordinaten (x,y) eines Reflexes über

$$r = f_M \frac{2 \cdot \cos \alpha_n}{\lambda} \sin\Theta \qquad (19)$$

$$\varphi = \frac{x}{\tau} - \Theta$$

mit $\Theta = y \cdot F$

F = Filmfaktor = $\frac{360}{4\pi R_f}$

R_f = Filmradius

τ = Übersetzungsverhältnis

λ = Wellenlänge

α_n = Einstellwinkel der n-ten Schichtlinie

f_M = Maßstabsfaktor

die Polarkoordinaten (r, φ) seines Gitterpunktes berechnen und damit ein Schaubild einer Gitterebene zeichnen.
Das Programm "WEISS" verlangt als Eingabe die apparativen Konstanten λ, F, τ, den Einstellwinkel α_n, die Reflexanzahl N, die Koordinaten $(x_i, y_i)_{i=1,\ldots,N}$, wahlweise zwei Maßstabsfaktoren und eine Steuergröße LA. Mit diesen Daten berechnet es zunächst die Polarkoordinaten $(r_i, \varphi_i)_{i=1,\ldots,N}$, rechnet diese aber dann in rechtwinklige $(X_i,$

$i)_{i=1,\ldots,N}$ um. Mit Hilfe eines Unterprogrammes RG, das geeignete
nweisungen an den line-printer des Computers gibt, druckt es das
ertige Schaubild der Gitterebene in einem automatisch ermittelten
der vorgebbaren Maßstab aus. Am Ende werden noch die Maßstäbe in X-
nd Y-Richtung und der Nullpunkt der Zeichnung, der mit dem Durch-
toßpunkt der Drehachse identisch ist, ausgedruckt. Durch die Steuer-
röße LA können die Schreibstellenzahl pro Zeile (120 oder 160) und
ie Breite der Zeichnung bestimmt werden. Sie kann ein oder zwei
latt Tabellierpapier betragen. Wählt man zwei Blatt, so werden die
eiden Teile des Bildes hintereinander ausgedruckt und sind dann ne-
eneinander zu kleben. Der Maßstab in X-Richtung, die in Richtung der
ruckzeile verläuft, wird vom Programm so gewählt, daß der Punkt mit
inimalem X gerade am linken Papierrand, der mit maximalem gerade am
echten Rand der zweiten Seite erscheint, falls man beispielsweise
oppelseitiges Format gewählt hat. Der Maßstab in Y-Richtung ist
leich dem der X-Richtung, falls nichts anderes eingegeben wird. Wird
in Maßstab vom Benutzer vorgegeben, so wird die Zeichnung aller
nkte unterdrückt, die außerhalb des rechten Bildrandes liegen wür-
en. Falls erforderlich, können in X- und Y-Richtung verschiedene
aßstäbe verlangt werden.

rogrammierungstechnisch ist lediglich das Unterprogramm RG von In-
eresse, das den Ausdruck des Diagrammes steuert, während die Berech-
ung der rechtwinkligen Koordinaten $(X_i, Y_i)_{i=1,\ldots,N}$ aus den gemes-
nen Koordinaten $(x_i, y_i)_{i=1,\ldots,N}$ als trivial zu bezeichnen ist.
ber soll hier nur dieses Unterprogramm näher beschrieben werden.
erhält vom Hauptprogramm als Parameter die vorher berechneten
$(X_i, Y_i)_{i=1,\ldots,N}$, N, X_{max}, X_{min}, $DX = X_{max} - X_{min}$, die eventuell
ngegebenen Maßstäbe D1, D2 und die Steuergröße LA übergeben.

Zunächst werden die Punkte nach fallendem Y sortiert. Dabei ist darauf zu achten, daß die Indizes i ebenfalls mit umsortiert werden. Das geschieht in einem Indexspeicher NRR. Ist der K-te Punkt derjenige mit dem größten Y-Wert, so wird nach der Umsortierung $Y(1) = Y_K$ und NRR(1) = K. Würde man die Umsortierung der Indizes unterlassen, so würden die Gitterpunkte nachher nicht unter den Nummern ausgedruckt werden, unter denen sie auf der Weissenbergaufnahme vermessen worden sind.

Jetzt müssen die Punkte, die ja in reziproken Gittereinheiten, also allgemein in $Å^{-1}$ vorliegen, in Längeneinheiten des lineprinters umgewandelt werden. Diese sind in X-Richtung Zeichenabstand, in Y-Richtung Zeilenabstand. Es ist also ein Maßstab D1 in A^{-1} pro Zeichen und D2 in A^{-1} pro Zeile zu bestimmen. Er beträgt, falls der Benutzer nicht einen Maßstab vorgelegt hat, für:

LA = 1 (Papierbreite 150 Zeichen/Zeile), einseitiger Druck:

$$D1_1 = \frac{DX}{150}$$

LA = 2 (Papierbreite 150 Zeichen/Zeile), doppelseitiger Druck:

$$D1_2 = \frac{DX}{2 \cdot 150}$$

LA = 3 (Papierbreite 110 Zeichen/Zeile), einseitiger Druck:

$$D1_3 = \frac{DX}{110}$$

LA = 4 (Papierbreite 110 Zeichen/Zeile), doppelseitiger Druck:

$$D1_4 = \frac{DX}{2 \cdot 110}$$

Der Maßstab in Y-Richtung ist: $D2 = D1 \cdot 1{,}667$

Der Faktor 1,667 trägt dem Unterschied zwischen Zeilen- und Zeichenabstand Rechnung und sorgt dafür, daß das endgültige Diagramm in X- und Y-Richtung den gleichen Maßstab in A^{-1} hat.

Jetzt werden die Koordinaten (X(I), Y(I)) I=1,....,N in „line-printer"-Koordinaten umgerechnet

$$(20)\qquad NX(I) = \left[\frac{X(I) - XMIN}{D1}\right]$$

$$NY(I) = \left[\frac{Y(1) - Y(I)}{D2}\right]$$

[a] = nächste ganze Zahl, die kleiner oder gleich a ist.

Nach der Definition von XMIN ist X(I) - XMIN stets ≥ 0, ebenso Y(1) - Y(I), da Y(1) = YMAX ist. Darüberhinaus ist sogar NY(K) $\geq$ NY(L) für K > L, da die Punkte nach fallendem Y sortiert wurden. Für X(I) = XMIN wird NX(I) = 0. Für X(I) = XMAX wird NX(I) je nach der Größe von LA 110, 220, 150 oder 300.

Falls LA = 2 oder 4 ist, werden die Punkte in zwei verschiedene Speicher sortiert, je nachdem ob NX(I) größer oder nicht größer als 110 bzw. 150 ist.

Nach diesen Vorbereitungen kann der Ausdruck angesteuert werden. Zunächst werden alle Punkte mit $NX(I) \leq \begin{matrix}110\\150\end{matrix}$ verarbeitet. Für den 1. Punkt werden NX(1)+5 Leerzeichen, dann die Punktnummer (dreispaltig), dann die Zeichen ∇*(∇ = blank) ausgedruckt. Für den 2. Punkt werden (NY(2) - NY(1))-1 Leerzeilen gedruckt, anschließend eine Zeile mit NX(2)+5 Leerzeichen, der Punktnummer und dem ∇*, usw.

Wurde doppelseitiges Format gewählt (LA = 2 oder 4), so wird dieser Vorgang anschließend mit den Punkten, für die $NX > \begin{matrix}110\\150\end{matrix}$ war, wiederholt.

Bei diesem Verfahren erscheint der Punkt mit X = XMIN im Abstand von 10 Zeichen vom linken, der Punkt mit X = XMAX gerade am rechten

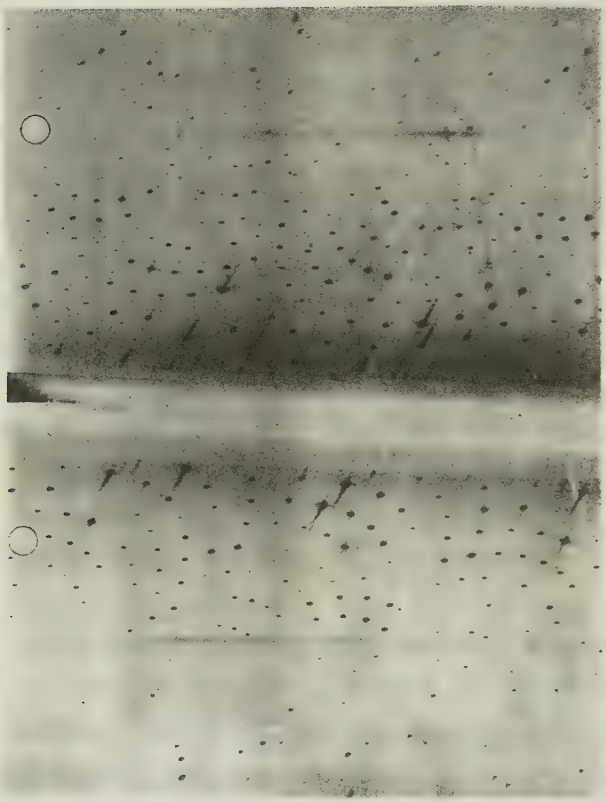

Abb.3: Weissenbergaufnahme der O.Schicht eines um die c-Achse gedrehten Kristalls des Kaliumsalzes

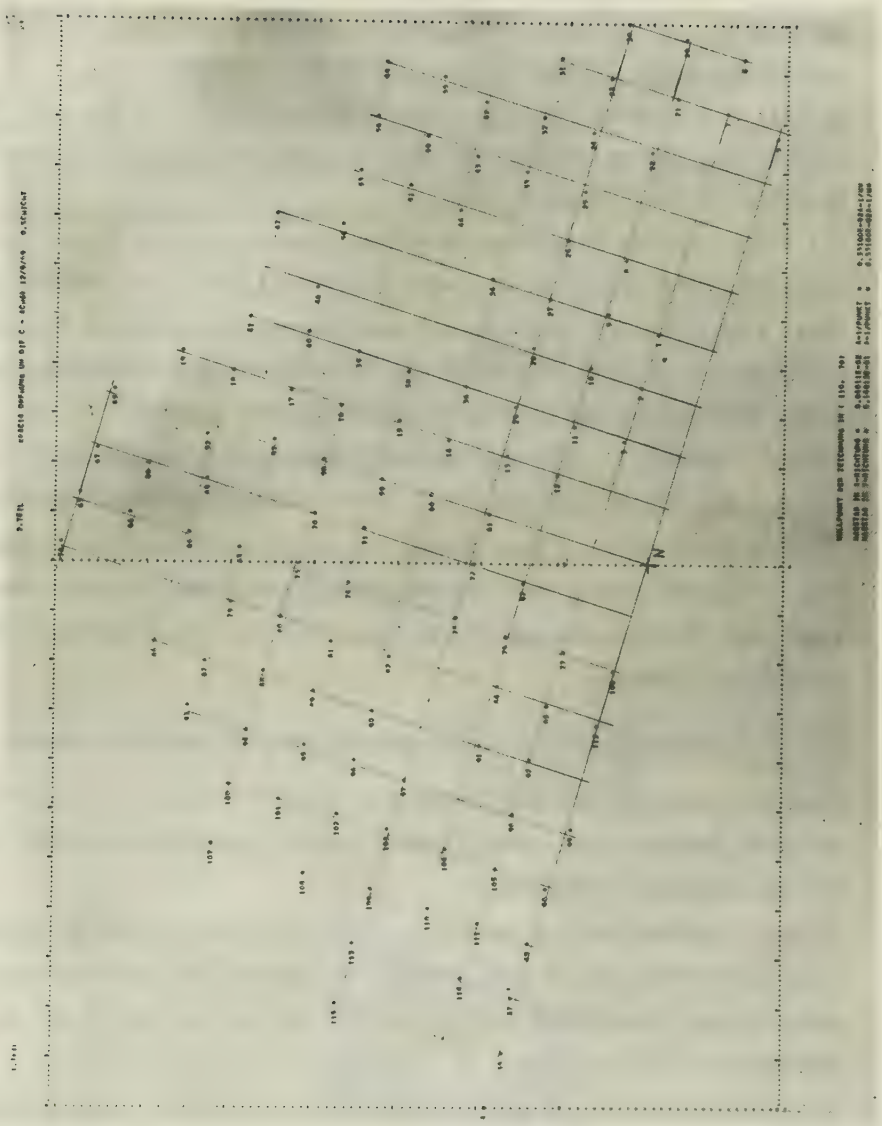

Abb. 4: Mit "WEISS" ausgewertetes Diagramm der in Abb. 3 dargestellten Aufnahme.

Papierrand. Die übrigen Punkte werden maßstabgetreu mit einer Genauigkeit von einer Zeilen- bzw. Zeichenbreite gedruckt.
Es sei noch bemerkt, daß aus Organisationsgründen der Ausdruck eines Punktes mit seinem Zeilen- und Zeichenvorschub durch ein eignes Unterprogramm PUNKT ausgeführt wird.
Die Vorgabe eines Maßstabes durch den Benutzer sollte in der Regel zunächst nicht erfolgen. Nur wenn er bereits von einer Schichtlinie eines Kristalls ein Diagramm mit vom Programm berechnetem Maßstab erhalten hat, sollte er diesen für die übrigen Schichten vorgeben, damit er alle Zeichnungen im gleichen Maßstab erhält.
Eine vollständige Liste des Quellenprogramms findet man in § 7,2.
Abb.3 zeigt die O.-Schicht eines um die C-Achse gedrehten Kristalls des Kaliumsalzes der (1,4)-Säure. Das in Abb.4 dargestellte zugehörige reziproke Gitter ist von dem line-printer des ICL-1909 Computers, der 120 Schreibstellen pro Zeile hat, in doppelseitigem Format ausgedruckt worden.

2. Messungen am Automatischen Einkristalldiffraktometer

Sind Gitterkonstanten und Raumgruppe in etwa bekannt, so werden alle weiteren Messungen am Automatischen Einkristalldiffraktometer (AED) der Fa. Siemens durchgeführt.
Da die Arbeitsweise des Gerätes bereits ausführlich von W. Dreißig in seiner Dissertation [13] beschrieben worden ist, sollen hier nur einige kurze Bemerkungen zum prinzipiellen Aufbau und zu den benutzten Meßverfahren genügen.
Zur Beschreibung eines Punktes im reziproken Gitter durch Kugelkoordinaten ist es erforderlich, die Kugelkoordinaten durch die reziproken Gitterkonstanten auszudrücken. Da die Umrechnung von rechtwinkligen Koordinaten in Kugelkoordinaten trivial ist, ist es zweckmäßig, zu jedem zunächst beliebigen reziproken Koordinatensystem ein rechtwinkliges zu definieren. Das geschieht am einfachsten dadurch,

daß man die erste rechtwinklige Koordinatenachse in die Richtung von $\mathfrak{b}_1$ legt, die zweite als Vektorprodukt von $\mathfrak{b}_1$ und $\mathfrak{b}_2$ und die dritte als Vektorprodukt der ersten beiden definiert. Dann kann man die reziproken Koordinaten in rechtwinklige und diese dann in Kugelkoordinaten umrechnen. Sei

$$\mathfrak{r}^* = h\mathfrak{b}_1 + k\mathfrak{b}_2 + l\mathfrak{b}_3$$

ein Vektor im reziproken Gitter. Bezeichnet man mit r_x^*, r_y^*, r_z^* seine Komponenten bezüglich des rechtwinkligen Koordinatensystems, so gilt für Azimut- und Polarwinkel, die man auch als Eulersche Winkel χ und Φ bezeichnet (Abb.5)

$$\sin \chi = \frac{r_z^*}{|\mathfrak{r}^*|} = \frac{l}{a_3 |\mathfrak{r}^*|} \tag{21}$$

$$\cos \Phi = \frac{r_x^*}{\sqrt{r_x^{*2} + r_y^{*2}}} = \frac{hb_1 + kb_2 \cos\beta_3 + lb_3 \cos\beta_2}{\sqrt{|\mathfrak{r}^*|^2 - \frac{l^2}{a_3^2}}} \tag{22}$$

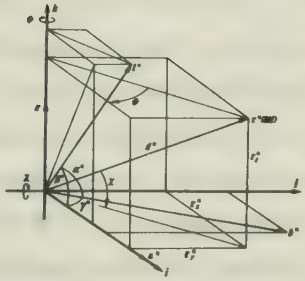

Abb.5: Zur Definition der Eulerschen Winkel (Aus der Siemens-Anleitung für das AED)

Am AED besteht nun die Möglichkeit, einen Kristall um Fahrstrecken, d.h. Winkeldifferenzen auf Längengraden (χ-Kreis) und Breitengraden ($\bar{\omega}$-Kreis) zu drehen. Ist der Kristall so justiert, daß seine a_3-Achse senkrecht auf der Äquatorebene ($\chi = 0$) und seine b_1-Richtung in der Ebene des Nullmeridians ($\bar{\omega} = 0$) liegt, so kann man jeden reziproken Gittervektor durch Drehen um seine Eulerschen Winkel in die Richtung des Schnittpunktes von Nullmeridian und Äquator bringen. Da Primärstrahl und Detektor beim AED in der Äquatorebene liegen, braucht man nur noch durch Drehen des gesamten Koordinatensystems in der Äquatorebene auf einem Θ-Kreis erreichen, daß zwischen $\vec{w}^*$ und Primärstrahl die Bragg-Bedingung

$$\sin \Theta = \frac{\lambda}{2} |\vec{w}^*|$$

erfüllt ist. Dann ist die zugehörige Netzebene in Reflexionsstellung. Nach der Ewaldschen Beugungsbedingung kann die Intensität der gebeugten Strahlung von dem Detektor registriert werden, wenn er in einer gekoppelten Drehung in die Winkelstellung 2Θ zur Primärstrahlrichtung gebracht wird.

Die Art der Registrierung ist unterschiedlich, je nachdem, ob man den genauen Ort oder die Intensität eines Reflexes messen will. Bei der Messung der Gitterkonstanten, wo es auf die genaue Lage ankommt, tastet man in kleinen Winkelintervallen (differentielle Abtastung) mit einer Schlitzblende vor dem Detektorfenster das Reflexprofil ab und sucht die Stelle mit der maximalen Intensität auf. Ein sehr häufig benutztes und auch im vorliegenden Fall angewendetes Verfahren zur Intensitätsmessung ist die Fünfwertmethode. Bei diesem Verfahren wird die Intensität durch zweimaliges Abtasten des Reflexprofils in einem Θ-scan aufsummiert. Der Untergrund wird ebenfalls zweimal und zwar über den gleichen Zeitraum wie das Reflexprofil ge-

essen. Zieht man den Untergrund von der Reflexintensität ab, so erhält man die integrale Nettointensität. Vor das Detektorfenster wird eine Rundblende von ca. 5 mm Durchmesser gesetzt. Als Detektor dient ein Szintillationszähler.

Als Strahlung wurde für beide Strukturen Ni-gefilterte Cu-K_α -Strahlung verwendet.

Die Steuerung des Gerätes erfolgt über einen Lochstreifen (ELS), der Fahrbefehle für die Winkelkreise und verschiedene Kontroll- und Meßbefehle an das Gerät gibt. Die Meßergebnisse werden auf einem weiteren Lochstreifen (ALS) vom Gerät ausgedruckt.

Die Herstellung der ELS und die Auswertung der ALS wurde mit Hilfe der von G. Ruban hergestellten Programme AED 5 und ALS [15] an der Rechenanlage SIEMENS 2002 durchgeführt.

§4 Die (+,-)-Trans-Cyclohexandicarbonsäure(1,2)

1. Lösung des Phasenproblems

Die (+,-)-Trans-Cyclohexandicarbonsäure(1,2) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C_s^4 - Cc oder C_{2h}^6 - C2/c. Folgende Gitterkonstanten wurden bestimmt (daneben, mit ' bezeichnet, die von Benedetti, Corradini, Pedone und Post gefundenen):

$a_1 = (5{,}639 \pm 0{,}005)$ Å	$a_1' = (5{,}65 \pm 0{,}01)$ Å
$a_2 = (13{,}962 \pm 0{,}002)$ Å	$a_2' = (13.94 \pm 0{,}03)$ Å [+)]
$a_3 = (10{,}217 \pm 0{,}002)$ Å	$a_3' = (11{,}04 \pm 0{,}03)$ Å
$\alpha_2 = (97{,}110 \pm 0{,}020)$ Å	$\alpha_2' = (113{,}25 \pm 0{,}02)$ Å

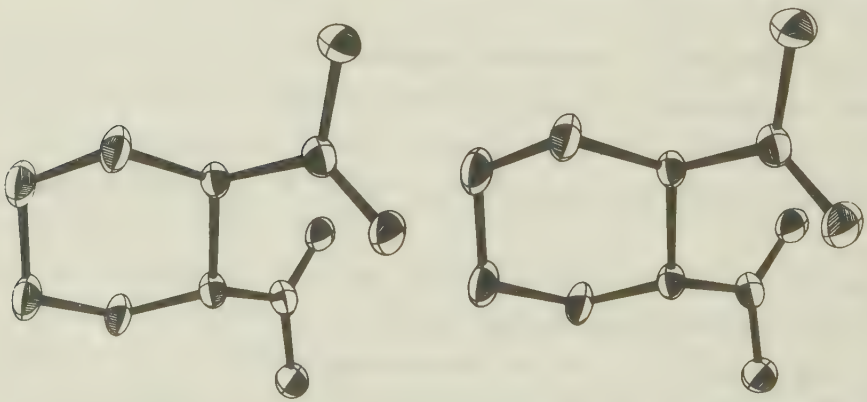

Abb.6: Stereoskop. Bild des Moleküls, die Wasserstoffatome sind weggelassen (mit dem Plotterprogramm ORTEP gezeichnet).

[+)] Offensichtlich enthält die Veröffentlichung von Benedetti, et al. einen Druckfehler. Für a_2' muß es heißen $a_2' = 13{,}94$ und nicht 13,34. Die richtige Gitterkonstante wird z.B. in der Arbeit der Verfasser über die (+)-Trans-Cyclohexandicarbonsäure(1,2) [10] genannt.

Durch die Tranformation

$$(a_i')_{i=1,3} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & -1 \end{pmatrix} (a_i)_{i=1,3} \qquad (23)$$

lassen sich die beiden Aufstellungen innerhalb der Fehlergrenzen ineinander überführen.

Die Dichte wurde bestimmt nach der Schwebemethode in einem Gemisch aus Tetrachlorkohlenstoff und Petrolbenzin zu $\rho = (1{,}44 \pm 0{,}05)$ $g \cdot cm^{-3}$, daraus ergibt sich Z = 4,03, mit Z = 4 errechnet sich eine röntgenographische Dichte zu $\rho_x = 1{,}43\ g \cdot cm^{-3}$.

Da C2/c eine allgemeine achtzählige Punktlage hat, müßte das Molekül in dieser Raumgruppe ein Symmetrieelement enthalten. Wegen der 1,2-Stellung der Carboxylgruppen konnte das nur eine zweizählige Achse sein. Damit war schon die Wannenform für den Cyclohexanring ausgeschlossen.

Da der N(Z)-Test [16], der mit dem Programm DATFIX des Programmsystems X-Ray 65 [17] an den dreidimensionalen Intensitätsdaten durchgeführt wurde, eindeutig auf Zentrosymmetrie hinwies, wurde die Lösung des Phasenproblems in dieser Raumgruppe versucht. In ihr wird die asymmetrische Einheit von einem halben Molekül gebildet.

Die allgemeine achtzählige Punktlage in C_{2h}^6 - C2/c ist

$$(0,0,0;\ 1/2,1/2,0) + x,y,z;\ \bar{x},\bar{y},\bar{z};\ \bar{x},y,1/2 - z;\ x,\bar{y},1/2 + z$$

a. Die Pattersonsynthese

Die Intensitäten von 761 Reflexen wurden in einem Θ-Bereich von $2° - 70°$ auf dem AED gemessen. Die Beträge der Strukturfaktoren waren also bis auf einen Proportionalitätsfaktor bestimmt.

$$I(hkl) = C(hkl) \cdot |F(hkl)|^2 \qquad (24)$$

Dabei hat C(hkl) folgenden Anteil

$$C(hkl) = S \cdot PL(hkl) \cdot A(hkl) \quad \text{mit} \qquad (25)$$

$$PL_{\text{Spektrometer}} = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta} \qquad (26)$$

$$A = \int_V e^{-\mu x} \, dV_x \qquad (27)$$

S ist ein Skalierungsfaktor, PL der Lorentz- und Polarisationsfakto
A der Absorptionsfaktor. Da der lineare Schwächungskoeffizient nur
etwa 10 cm^{-1} betrug, wurde auf eine Absorptionskorrektur verzichtet

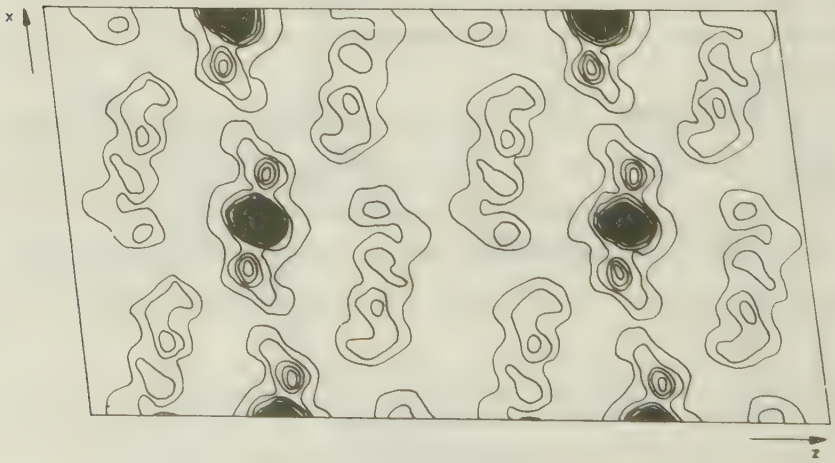

Abb.7: Harker-Ebene P(2x,0,2z - 1/2) in (x,z) transformiert.

Da die benutzten Computer-Programme automatisch eine LP-Korrektur durchführten, konnten die gemessenen Intensitäten direkt eingegeben werden.

Es wurde eine dreidimensionale Pattersonsynthese mit dem selbst hergestellten Programm PATT berechnet.

Die Intensität des 000-Reflexes wurde willkürlich = 0 gesetzt, was einer Subtraktion eines konstanten Betrages von den Funktionswerten entspricht. Die für den weiteren Verlauf der Strukturaufklärung besonders wichtige Harker-Ebene P(2x, 0,2z - 1/2) wurde in ein x-z Koordinatensystem transformiert (Abb.7), Abb.8 zeigt die über y aufgetragene Harker-Linie P(0,2y,1/2).

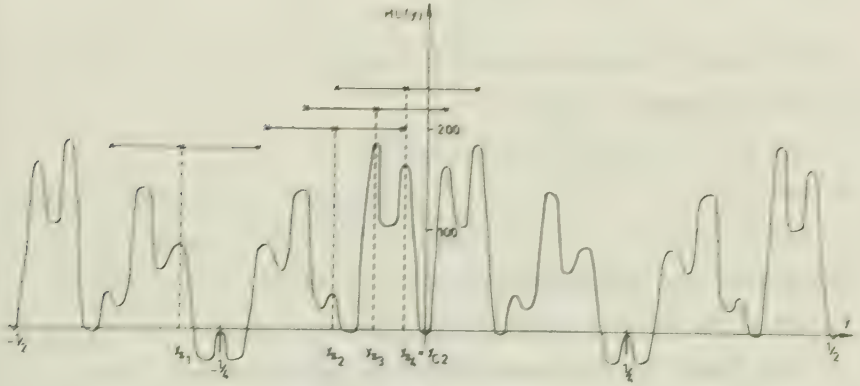

Abb.8: Harker-Linie P(0,2y,1/2) über y aufgetragen

b. Reduktion der Freiheitsgrade

Wegen der Gleichwertigkeit aller auftretenden Differenzvektoren war eine direkte Deutung der Pattersonsynthese naturgemäß nicht möglich. Es war daher erforderlich, die zunächst vorhandenen 18 Ortsparameter der sechs unabhängigen Atome auf möglichst wenige Freiheitsgrade zu reduzieren. Dazu wurde von folgenden Voraussetzungen ausgegangen:

1. Der Cyclohexanring hat die bekannte Sesselform mit Tetraederwinkeln und einer Bindungslänge von 1,54 Å zwischen den sechs Kohlenstoffatomen.
2. Der Schwerpunkt des Cyclohexanringes liegt auf einer zweizähligen Achse, hat also die Koordinaten (0,y,1/4).
3. Die Carboxylgruppen sind beide polar(p) oder beide äquatorial(e) an C1 und C2 gebunden.

Unter diesen Voraussetzungen hat der Cyclohexanring noch folgende Freiheitsgrade (Abb. 9):

1. y_s, den y-Parameter des Schwerpunktes,
2. den Winkel α, den ein an sich beliebig zu wählender Vektor des Ringes mit einer Zellkante bildet. Hier wurde α definiert als Winkel des Verbindungsvektors C1 - C2 mit der a_3-Achse.
3. Bei einem einmal festgelegten Koordinatensystem ist zwischen zwei Typen des Cyclohexanringes zu unterscheiden, nämlich zwischen Bild und Spiegelbild bezüglich einer Spiegelebene parallel zur a_2-Richtung. Da eine solche Ebene nicht zu den Symmetrieelementen von C2/c gehört, kann nur einer von beiden Typen vorkommen.

Diese drei Freiheitsgrade genügen, um mit elementarer Vektorrechnung alle Ortsparameter der sechs Ringatome zu bestimmen. Eine

erste Auskunft über den y-Parameter des Schwerpunktes konnte aus der Harker-Linie gewonnen werden. Aus der Geometrie des Cyclohexanringes sieht man, daß für die y-Parameter von C1,C5, C6 folgende Beziehungen gelten (Abb.9):

$$y_2 = y_s$$

$$y_1 = y_s + \Delta y$$

$$y_3 = y_s - \Delta y$$

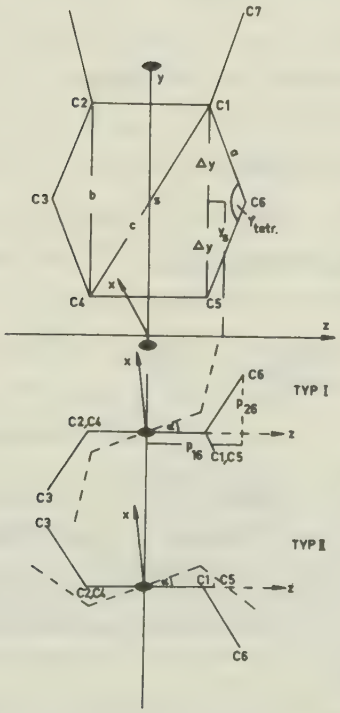

Abb.9: Zur Geometrie des Cyclohexanrings. Oben eine y-z-Projektion, unten x-z-Projektionen für Typ I und II.

Für Δy gilt nach dem Cosinussatz

$$(2\Delta y)^2 = a^2 + a^2 - 2a^2 \cos \varphi_{tetr.}$$

a = C – C – Abstand = 1,54 Å

Für den Tetraederwinkel $\varphi_{tetr.}$ gilt

$$\cos \varphi_{tetr.} = -\frac{1}{3}$$

$$(2\Delta y)^2 = 1{,}54^2 + 1{,}54^2 + 2 \cdot 1{,}54 \cdot 1{,}54 \cdot \frac{1}{3}$$

$$= 1{,}54^2 \cdot \frac{8}{3}$$

$$2\Delta y = 1{,}54 \cdot \frac{8}{3} = 2{,}52 \text{ Å}$$

$$\Delta y = 1{,}26 \text{ Å}$$

oder in fraktionellen Koordinaten

$$\Delta y = \frac{1{,}26}{13{,}962} \approx 0{,}09$$

In der Harker-Linie war daher nach drei Maxima zu suchen, die in Abständen von 0,09 aufeinander folgten. Tatsächlich konnten vier mögliche Tripel gefunden werden, die dieser Bedingung genügten(Abb. 8). Für den Schwerpunkt ergaben sich daraus vier mögliche y-Parameter,

$y_{s1} = -0{,}30$, $y_{s2} = -0{,}12$, $y_{s3} = -0{,}06$, $y_{s4} = -0{,}03$.

Damit war das Problem wesentlich reduziert worden. Es standen jetzt nur noch folgende acht Strukturvorschläge mit je e i n e m

Freiheitsgrad, nämlich dem Drehwinkel α, zur Diskussion:

1. Typ 1 mit y_{S1} .... y_{S4}
2. " 2 " y_{S1} .... y_{S4}

1c. Das Programm „TURN" zur Bestimmung der Parameter des Cyclohexanringes

Der Parameter α mußte wegen der zweizähligen Achse nur im Winkelbereich 0 - 180° gesucht werden. Nun war es relativ einfach, den Ring in einer gewissen Schrittweite durch den gesamten Bereich zu drehen und für jeden Wert von α die Koordinaten der Ringatome zu berechnen. Es stand aber noch kein Kriterium zur Verfügung, mit dem die Richtigkeit einer bestimmten Stellung überprüft werden konnte. Eine Rückrechnung wäre wenig aufschlußreich gewesen, denn erfahrungsgemäß erhält man bei Leichtatomstrukturen auch dann noch schlechte R-Werte, wenn ein Teil der Struktur bereits bekannt ist, aber noch einige Atome fehlen. Daher hätte selbst mit richtigen Ringkohlenstoffatomen eine F_c-Berechnung wegen der fehlenden Carboxylgruppe keinen Sinn gehabt.
Als einziges Kriterium konnte daher nur die Pattersonsynthese benutzt werden. Es mußte für jede Stellung des Ringes geprüft werden, ob sie mit der Pattersonsynthese verträglich war, d.h. ob die im Ring vorkommenden Differenzvektoren ein entsprechendes Patterson-Maximum hatten. Wegen der Vielzahl gleichberechtigter Vektoren konnte diese umfangreiche Arbeit natürlich nur durch einen Elektronenrechner durchgeführt werden.
Es mußte ein Programm geschrieben werden, das den Cyclohexanring in vorzugebender Schrittweite um die zweizählige Achse drehte, bei

jedem Schritt die Koordinaten der Ringatome und daraus alle Differenzvektoren berechnete und gleichzeitig einen Vergleich mit der Pattersonsynthese vornahm.

Zur Erledigung dieser Aufgabe wurde das FORTRAN IV - Programm "TURN" entwickelt, das nun näher beschrieben werden soll.

Um die geometrischen Verhältnisse einfacher formulieren zu können, wurde ein orthogonales und normiertes Koordinatensystem Σ mit den Basisvektoren $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$, benutzt, das mit den Basisvektoren a_1, a_2, a_3 der Elementarzelle in folgender Beziehung stand (Abb. 10):

$$\sigma_1 = \frac{a_3}{|a_3|}$$

$$\sigma_3 = \frac{a_1 \times a_3}{|a_1 \times a_3|} \qquad (28)$$

$$\sigma_2 = \sigma_3 \times \sigma_1$$

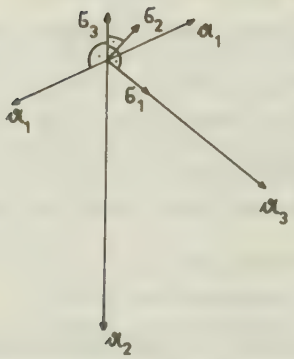

Abb.10: Zur Definition des Koordinatensystems Σ

Die Grundstellung, d.h. $\alpha = 0$, ist nach der Definition von α dann gegeben, wenn die Atome C1,C2,C4,C5 in der durch σ_1 und σ_3 aufgespannten Ebene liegen. Für diese Stellungen kann man wegen der vorausgesetzten Geometrie des Cyclohexanringes die Koordinaten der Ortsvektoren $\mathfrak{p}_i = (p_{1i}, p_{2i}, p_{3i})$ der Atome C_i $(i = 1,5,6)$ bezüglich Σ angeben. $\mathfrak{p}_2 - \mathfrak{p}_4$ erhält man über die zweizählige Achse. Zunächst legen wir den Schwerpunkt des Ringes in den Nullpunkt. Trivialerweise gilt dann natürlich $p_{21} = p_{25} = p_{36} = 0$. Da der Abstand a zwischen C1 und C2 bzw. C4 und C5 1,54 Å beträgt, gilt $p_{11} = p_{15} = \frac{a}{2} = 0{,}77$. Der Abstand b zwischen C1 und C5 wurde auf Seite -26- berechnet zu 2,52 Å $\Rightarrow p_{31} = 1{,}26$; $p_{35} = -1{,}26$. Zur Bestimmung von p_{16} und p_{26} benötigen wir noch den Abstand c zwischen C3 und C6. Es gilt (Abb. 9):

$$c^2 = b^2 + a^2 = \frac{8}{3}a^2 + a^2 = \frac{11}{3}a^2$$

$$c = a\sqrt{\frac{11}{3}} \approx 2{,}95$$

Jetzt gilt im rechtwinkligen Dreieck

$$p_{16}^2 + p_{26}^2 = \left(\frac{c}{2}\right)^2 \qquad (29)$$

Ferner gilt für das Skalarprodukt

$$((\mathfrak{p}_1 - \mathfrak{p}_6)(\mathfrak{p}_5 - \mathfrak{p}_6)) = |\mathfrak{p}_1 - \mathfrak{p}_6||\mathfrak{p}_5 - \mathfrak{p}_6| \cdot \cos\varphi_{\text{tetr.}} \qquad (30)$$

Es ist

$$(\mathfrak{p}_1 - \mathfrak{p}_6) = \begin{pmatrix} \frac{a}{2} - p_{16} \\ 0 - p_{26} \\ \frac{b}{2} - 0 \end{pmatrix} \quad (\mathfrak{p}_5 - \mathfrak{p}_6) = \begin{pmatrix} \frac{a}{2} - p_{16} \\ 0 - p_{26} \\ -\frac{b}{2} - 0 \end{pmatrix}$$

$$(\mathfrak{p}_1 - \mathfrak{p}_6)\,(\mathfrak{p}_5 - \mathfrak{p}_6) = \frac{a^2}{4} - ap_{16} + p_{16}^2 + p_{26}^2 - \frac{b^2}{4} = -\frac{1}{3}a^2$$

mit (29) gilt dann

$$\frac{a^2}{4} - ap_{16} + \frac{c^2}{4} - \frac{b^2}{4} = -\frac{1}{3}a^2$$

$$a^2 - 4ap_{16} + c^2 - b^2 + \frac{4}{3}a^2 = 0$$

$$a^2 - 4ap_{16} + \frac{11}{3}a^2 - \frac{8}{3}a^2 + \frac{4}{3}a^2 = 0$$

$$\frac{10}{3}a^2 = 4ap_{16}$$

Da $a \neq 0$

$$p_{16} = \frac{5}{6}a \approx 1{,}28\ \text{Å}$$

$$p_{26}^2 = \frac{c^2}{4} - \frac{25}{36}a^2 = \frac{11}{12}a^2 - \frac{25}{36}a^2 = \frac{8}{36}a^2$$

$$p_{26} = \pm\frac{a}{6}\sqrt{8} \approx \pm 0{,}76$$

Damit können wir für die beiden Typen des Cyclohexanringes folgende Ortsvektoren angeben (wegen der zweizähligen Achse genügen drei Vektoren):

Typ I

$$\mathfrak{p}_1^{I} = \begin{pmatrix} 0{,}77 \\ 0 \\ 1{,}26 \end{pmatrix} \qquad \mathfrak{p}_6^{I} = \begin{pmatrix} 1{,}28 \\ 0{,}76 \\ 0 \end{pmatrix} \qquad \mathfrak{p}_5^{I} = \begin{pmatrix} 0{,}77 \\ 0 \\ -1{,}26 \end{pmatrix}$$

Typ II

$$\mathfrak{p}_1^{II} = \begin{pmatrix} 0{,}77 \\ 0 \\ 1{,}26 \end{pmatrix} \qquad \mathfrak{p}_6^{II} = \begin{pmatrix} 1{,}28 \\ -0{,}76 \\ 0 \end{pmatrix} \qquad \mathfrak{p}_5^{II} = \begin{pmatrix} 0{,}77 \\ 0 \\ -1{,}26 \end{pmatrix}$$

Dem Programm können nun die Parameter p_i^{I} oder p_i^{II} (i= 1,65) eingegeben werden. Die Drehung des Ringes um σ_3, d.h. in der (σ_1,σ_2) -Ebene um den Winkel α berechnet es nach

$$p_1(\alpha) = p_1(0)\cos\alpha - p_2(0)\sin\alpha$$
$$p_2(\alpha) = p_1(0)\sin\alpha + p_2(0)\cos\alpha \qquad (31)$$

Die p_3-Komponenten bleiben konstant.
Die für jede Stellung α berechneten Koordinaten $(p_{ik}(\alpha))$ (i= 1,3; k= 1,3) müssen jetzt in fraktionelle Zellkoordinaten umgerechnet werden.
Zur Bestimmung der Transformationsmatrix müssen die auf Seite -28- definierten σ_i (i= 1,3) als Linearkombination der a_i dargestellt werden.
Es ist

$$\sigma_1 = \frac{1}{a_3}\cdot a_3$$

$$\sigma_3 = \frac{a_1 \times a_3}{|a_1 \times a_3|} = -\frac{1}{a_2} a_2$$

$$\sigma_2 = \sigma_3 \times \sigma_1 = \frac{(a_1 \times a_3)\times a_3}{|(a_1 \times a_3)\times a_3|} = -\frac{a_3 \times (a_1 \times a_3)}{|a_1 \times a_3|\cdot a_3}$$

$$= -\frac{1}{a_3 |a_1 \times a_3|}\left((a_3 a_3)a_1 - (a_1 a_3)a_3\right)$$

$$= -\frac{1}{a_3^2\, a_1 \sin\alpha_2}\left(a_3^2 a_1 - a_1 a_3 \cos\alpha_2 a_3\right) = -\frac{1}{a_1 \sin\alpha_2} a_1 + \frac{1}{a_3 \operatorname{tg}\alpha_2} a_3$$

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \frac{1}{a_3} \\ -\frac{1}{a_1 \sin\alpha_2} & 0 & \frac{1}{a_3 \operatorname{tg}\alpha_2} \\ 0 & \frac{1}{a_2} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} \qquad (32)$$

Da die Koordinaten mit der transponierten Matrix transformiert werden, gilt für die Transformation eines Ortsvektors:

$$\mathfrak{p} = p_1 \mathfrak{b}_1 + p_2 \mathfrak{b}_2 + p_3 \mathfrak{b}_3 \quad \text{in} \quad \mathfrak{r} = x\mathfrak{a}_1 + y\mathfrak{a}_2 + z\mathfrak{a}_3$$

$$\begin{aligned} x &= -\frac{1}{a_1 \sin\alpha} p_2 \\ y &= \frac{1}{a_2} p_3 \\ z &= \frac{1}{a_3} p_1 + \frac{}{a_3 \operatorname{tg}\alpha_2} p_2 \end{aligned} \qquad (33)$$

Damit können für jeden Winkel α die fraktionellen Koordinaten der Ringatome berechnet werden. Durch Eingabe eines Schwerpunktvektors ist noch eine Verschiebung des zunächst um den Nullpunkt angeordneten Ringes möglich.

Zu den Ortsvektoren $\mathfrak{r}_i$(i=1,5,6) werden in einem Unterprogramm PSYM die äquivalenten Punktlagen über die acht in C2/c gültigen Symmetrieoperationen bestimmt. Damit stehen 24 Punktlagen zur Verfügung. Diese Punktlagen werden einem Unterprogramm COMPPAT übergeben, das zunächst sämtliche Differenzvektoren berechnet.Dann untersucht es für jeden Differenzvektor die entsprechende Stelle in der experimentellen Pattersonsynthese. Findet es dort einen Funktionswert,der oberhalb eines bestimmten Niveaus liegt, so wird ein "HIT" notiert, anderenfalls ein "FAIL". Die Grenze zwischen "HIT" und "FAIL" wurde willkürlich = 0 gesetzt,(da F_{ooo} = 0 gesetzt wurde, hat die Pattersonsynthese auch Stellen mit negativen Werten).Darüberhinaus berechnet das Programm zwei Zahlen RPAT und IRPAT,die wie folgt definiert sind:

$$\text{IRPAT} = \sum_{\substack{i=1 \\ \vartheta_i \neq \vartheta_j}}^{N} P(\vartheta_i) \qquad \text{RPAT} = \sum_{\substack{i=1 \\ \vartheta_i \neq \vartheta_j}}^{N} g_i P(\vartheta_i)$$

g_i ist ein Gewichtsfaktor, der sich aus dem Produkt der Gewichte der beiden Punktlagen ergibt, deren Differenz ϑ_i ist. Bei der vorliegenden Struktur wurde jedem Atom das Gewicht 6 gegeben(Ordnungszahl des Kohlenstoffs). Daher spielt die Bewichtung hier keine große Rolle, da das Programm auch für allgemeinere Fälle konzipiert ist, mußte die Einführung von Gewichten jedoch vorgesehen werden.

Nur wenn für einen festen Winkel α mehr HITs als FAILs gefunden werden, gibt das Programm α, die Vektoren $\varphi_i(\alpha)(i=1,5,6)$, IRPAT, RPAT und die Zahl der HITs und FAILs aus.

Diese Berechnung wurde für die acht Strukturvorschläge durchgeführt. α wurde von 0 - 180° in Schritten von 5° variiert. Für den Vorschlag 8 (Typ 2 mit $y_{s4} = -0{,}03$) wurden für den Bereich von $\alpha = 75°$ bis $\alpha = 85°$ keine FAILs gefunden, die höchsten Werte für RPAT und IRPAT wurden bei $\alpha = 85°$ berechnet. Bei keinem weiteren Strukturvorschlag wurden null FAILs gemeldet. Daher konnte dieser mit $\alpha = 85°$ als wahrscheinlichster angesehen werden.

Folgende Atomparameter gehörten zu dieser Stellung:

	x	y	z
C1	0.1338	0.0600	0.7786
C5	0.1893	-.0300	0.8642
C6	0.1338	-.1200	0.7786

1d. Bestimmung der Carboxylgruppe aus dem Harker-Schnitt

Für das Kohlenstoffatom der Carboxylgruppe gab es noch zwei Möglichkeiten, es konnte entweder äquatorial oder polar an das C1 gebunden sein. In der Harker-Ebene (Abb.11) konnten für die e-Stellung plausible Maxima für den Kohlenstoff und die Sauerstoffe ge-

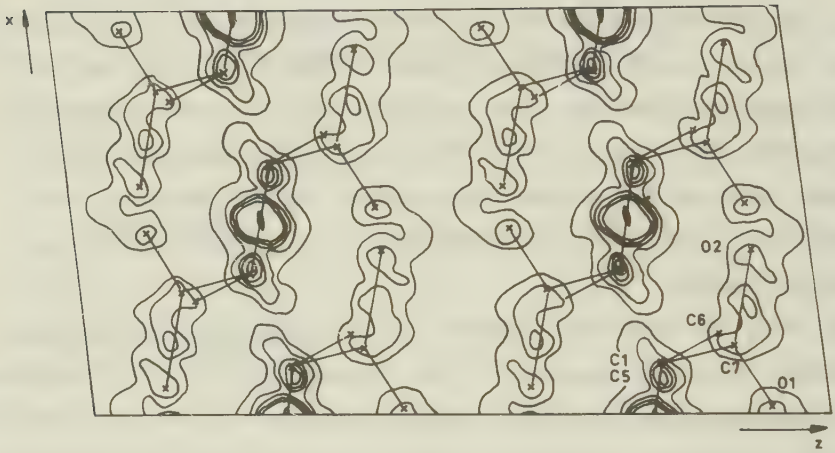

Abb. 11: Harker-Ebene mit Projektion der Struktur

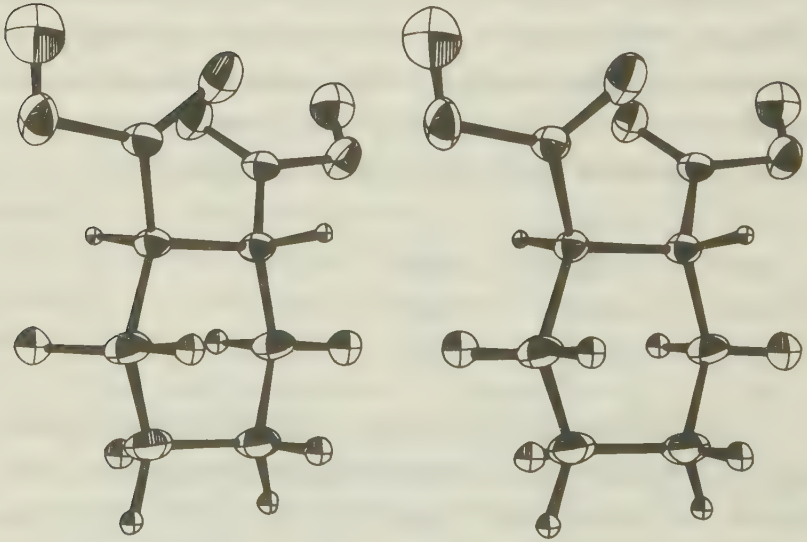

Abb.12: Stereoskopisches Bild des endgültigen Molekülmodells (mit ORTEP gezeichnet)

funden werden. Damit stand nun mit den vorher bestimmten Atomparametern des Cyclohexanringes für die x-z-Projektion ein vollständiger Strukturvorschlag zur Verfügung und es konnte für die HOL-Reflexe eine Rückrechnung versucht werden. Mit der e-Carboxylgruppe wurde dabei ein R-Wert von 29,7 % erhalten. Jetzt wurde in der Harker-Linie nach den zugehörigen y-Parametern gesucht. Wegen $y_7 - y_1 = y_2 - y_3$ mußte y_{C7} im Abstand von 0,09 von y_{C1} gesucht werden. Tatsächlich befand sich dort ein Maximum. Ebenso konnten die y-Parameter der beiden Sauerstoffatome der Harker-Linie entnommen werden.

Eine dreidimensionale Rückrechnung ergab einen R-Wert von 32,5 % (Programm FC, X-Ray 65), der nach drei Zyklen isotroper Verfeinerung mit dem Programm ORFLS des Systems X-Ray 67 auf 15,6 % sank. Fourier- und Differenzsynthesen (Programm FOURR, X-Ray 67) bestätigten widerspruchsfrei den Strukturvorschlag. Nach anisotroper Verfeinerung sank der R-Wert auf 9,4 %. In diesem Stadium wurde eine Differenzsynthese gerechnet, der die Parameter aller sechs Wasserstoffatome entnommen werden konnten. Weitere Verfeinerungen unter Einschluß der Wasserstoffatome, die allerdings isotrop verfeinert wurden, lieferten einen endgültigen Gütefaktor von R = 5,7 %.

2. Übersicht über die Ergebnisse der Strukturaufklärung

Die Atom- und Temperaturparameter sind der Tabelle 1 von §7 zu entnehmen. Da eine ausführliche Beschreibung der Struktur in [9] zu finden ist, soll hier nur eine tabellarische Übersicht über die Ergebnisse der Strukturaufklärung gegeben werden, zum Vergleich werden jeweils in Klammern die von Benedetti, et al., gefundenen Werte angegeben. Über die Fehlergrenzen hinausgehende Abweichungen konnten nicht festgestellt werden.

Die Bindungslängen sind der Abb.13 zu entnehmen. Links die in dieser Arbeit gefundenen, rechts die in [9] angegebenen Daten. Die Standardabweichungen sind durch die letzte eingeklammerte Zahl angegeben. Sie bezieht sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

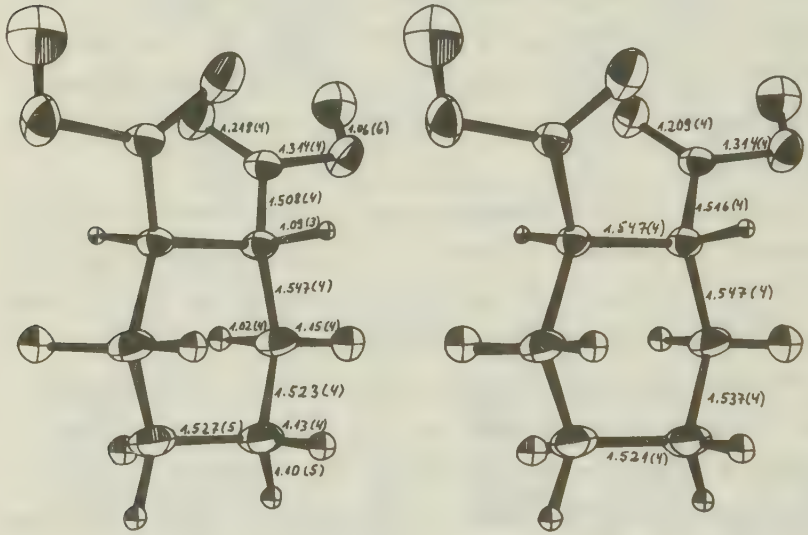

Abb.13: Bindungslängen

Bindungswinkel (das mittlere Atom ist jeweils der Scheitel)

C1 - C2 - C3	111,8° (2)	(112,6° (3))
C2 - C1 - C6	110,4° (3)	(110,6° (3))
C2 - C3 - C4	112,6° (2)	(112,4° (3))
C7 - C3 - C2	108,8° (2)	(109,1° (3))
C7 - C3 - C4	109,9° (2)	(109,8° (3))
O1 - C7 - O2	122,8° (3)	(123,3° (3))

Von den Wasserstoffbindungslängen ist in [9] nur der Mittelwert 1,09 (7) Å angegeben. Hier beträgt er 1,10 (7) Å.

Eine anschauliche Darstellung der aus den Temperaturfaktoren berechneten Schwingungsellipsoide wird durch die Zeichnungen des Plotter-Programmes ORTEP [18] gegeben (Abb.11). Offensichtlich liegen die Hauptschwingungsrichtungen des Cyclohexanrings senkrecht zur zweizähligen Achse, denn in diesen Richtungen ist die Anisotropie am stärksten ausgeprägt. Die Sauerstoffatome scheinen in Richtung der Wasserstoffbrücken zu schwingen.

Bei den Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome, die nur isotrop verfeinert wurden, fallen der besonders große Wert für das H6 und der besonders kleine für das H5 auf.

Der große Wert für das H6 ist sicher darauf zurückzuführen, daß der Ort wegen der Brückeneigenschaft des Atoms nicht genau lokalisierbar ist, vielmehr wird das Atom in Brückenrichtung starke Schwingungen ausführen. Wegen der isotropen Verfeinerung des Temperaturfaktors erhält man dann eine große „Schwingungskugel".

Eine Erklärung des sehr kleinen Temperaturfaktors des H5 kann nicht gegeben werden. Es kann jedoch festgestellt werden, daß der gleiche Effekt auch bei den Cyclohexanringen der (1,4)-Säure zu beobachten ist. Jeweils an dem Kohlenstoffatom, an dem das α-Wasserstoffatom durch die Carboxylgruppe ersetzt ist, hat das β-Wasserstoffatom den kleinsten Temperaturfaktor.

§5 Das Mono-Kalium-sesqui[Cyclohexandicarbonsäure(1,4)]-Salz

1. Die Schweratommethode

Während die Elektronendichte $\varrho(u)$ die Lage der Atome in der Elementarzelle angibt, stellt die Pattersonfunktion $P(\breve{u})$ die Verteilung aller Differenzvektoren zwischen den Atomen dar. Ist $\breve{u}_{ij}$ der Differenzvektor der Atome i und j, so ist das Gewicht von $P(\breve{u}_{ij})$ in erster Näherung durch das Produkt der Atomformfaktoren von i und j gegeben.

Als Schweratommethode bezeichnet man das Verfahren, bei dem die Ortsparameter einiger weniger Atome mit Hilfe der Pattersonfunktion bestimmt werden und die mit den daraus resultierenden Phasen berechnete Elektronendichtefunktion die angenäherte Struktur liefert.

Ein Kriterium, wann die Phasen des bekannten Anteils der Struktur sicher genugsind, um die noch unbekannten Atome zu ermitteln, wurde von SIM [19] angegeben. Danach muß der Quotient

$$S = \frac{\sum_{i=1}^{M} f_{b_i}^2}{\sum_{j=u+1}^{N} f_{u_j}^2} \qquad (34)$$

wobei f_{b_i} die Atomfaktoren der bekannten Atome und f_{u_j} die der unbekannten sind, in der Größenordnung von eins sein.

Dieses Kriterium von SIM ist nicht streng gültig, es besagt nur, daß die Wahrscheinlichkeit einer Strukturaufklärung mit wachsendem SIM-Quotienten S zunimmt und praktisch als sicher anzusehen ist, wenn $S \approx 1$ ist. So ist z.B. die Struktur des Vitamin B 12 nach der Schweratommethode mit einem SIM-Quotienten von nur 0,17 geklärt worden [20]. Die Anwendung der Schweratommethode ist daher

an zwei Bedingungen geknüpft. Erstens muß es möglich sein, aus der Pattersonfunktion die Ortsparameter einiger Atome zu ermitteln. Zweitens muß nach der Regel von SIM der Anteil der bestimmten Atome so groß sein, daß S $\approx$ 1 wird. Diese beiden Bedingungen sind natürlich am einfachsten erfüllbar, wenn ein oder doch wenige Atome hoher Ordnungszahl, also „schwere" Atome in der Struktur vorhanden sind. Dann sind nämlich nur wenige Differenzvektoren besonders hohen Gewichts in der Pattersonfunktion erkennbar und die Bestimmung der Ortsparameter der „schweren" Atome ist relativ leicht möglich. Zum anderen ist das Kriterium von SIM mit wenigen bekannten Atomen schnell erfüllt, wenn sie hohe Ordnungszahlen haben.

Um die Trans-Cyclohexandicarbonsäure(1,4) der Schweratommethode zugänglich zu macnen, sollte ein Salz hergestellt werden, das die oben genannten Bedingungen erfüllte. Das saure Kaliumsalz enthält mit dem Kalium-Atom nur ein Schweratom, so daß die Bestimmung seiner Atomparameter aus der Pattersonfunktion als möglich anzunehmen war. Der SIM-Quotient war mit S = 0,65 noch nicht so weit von eins entfernt, ais daß eine Strukturaufklärung nicht gewagt werden konnte.

2. Darstellung der Substanz und der Kristalle

Von der im Fachhandel erhältlichen freien (1,4)-Säure wurde in wasserfreiem Äthanol eine 0,1 n Lösung hergestellt. Dazu wurde ebenfalls wasserfreie äthanolische Kalilauge im molaren Verhältnis 1:1 gegeben. Es entstand ein weißer pulverförmiger Niederschlag, der leicht abfiltriert werden konnte. Wurde dem Filtrat erneut Kalilauge zugegeben, so wurde kein weiterer Niederschlag

beobachtet. Daher konnte angenommen werden, daß sich die Säure vollständig mit der Kalilauge zum sauren Salz umgesetzt hatte. Eine an dem Pulver durchgeführte Elementaranalyse bestätigte diese Annahme. Sie ergab einen C-Gehalt von (46,0 ± 0,5) %, einen H-Gehalt von (5,2 ± 0,5) % [21]. Theoretisch hat das saure Kalium-Salz C-H-Gehalte von 45,7 % bzw. 5,3 %. Kristallisationsversuche wurden in Wasser, Methanol und Äthanol unternommen. In Wasser war die Substanz leicht löslich. Bei Verdunsten des Lösungsmittels wurden stets Kristalle der freien Säure erhalten, die offensichtlich in Wasser weniger löslich ist. Da das Pulver in Äthanol fast unlöslich war, wurde schließlich nur noch Methanol zur Kristallzüchtung verwendet. Darin war das Pulver recht gut löslich. Nach vollständigem Verdunsten des Lösungsmittels konnten nadelförmige farblose Kristalle mit Abmessungen von einem bis einigen Zehntelmillimetern gewonnen werden.
An diesen Kristallen wurde erneut eine C-H-Bestimmung durchgeführt. Überraschenderweise wurden diesmal C-H-Gehalte von (49,2 ± 0,5) % bzw. (5,9 ± 0,5) % gefunden, die zunächst nicht erklärt werden konnten.

3. Festlegung von Raumgruppen und Zellinhalt

a. Filmaufnahmen

Inzwischen lagen die ersten Ergebnisse röntgenographischer Untersuchungen vor. Es waren orientierende Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen von drei Kristallen angefertigt worden, die um verschiedene Achsen gedreht worden waren. Später wurden diese Achsenrichtungen als [100], [010] und [001]-Richtung bezeichnet. Die Identitätsabstände auf den Drehkristallaufnahmen betrugen ca. 6,2 und zweimal je ca. 10,5 Å.

Da keinerlei Symmetrien in den Intensitäten beobachtet werden konnten, war das Gitter als triklin anzunehmen.
Auf der Weissenbergaufnahme des um die 6,2 Å-Richtung gedrehten Kristalls waren zwei Schräglinien zu erkennen mit reziproken Gitterkonstanten etwa 0,1 $Å^{-1}$. Zwischen ihnen lag ein Winkel von etwa 92°. Sie wurden als b_1 und b_2-Achse gewählt, die Drehachse zur a_3-Achse. Entsprechend war der Winkel von 92° als β_3 zu bezeichnen. Auf den Weissenbergaufnahmen der 0. Schichtlinie der beiden anderen Kristalle konnten je eine dieser Schräglinien wiedergefunden werden, zusätzlich eine Schräglinie, die der Größenordnung nach b_3 entsprechen konnte.
Der Winkel β_2 zwischen b_1 und b_3 wurde mit etwa 80° gemessen, β_1 betrug ca. 86°. Eine Umrechnung in Atomgitterkonstanten bestätigte die den Drehkristallaufnahmen entnommenen Werte. Daher konnten jetzt die drei Drehachsen als a_1- a_2- und a_3-Achse bezeichnet werden. Die Basisvektoren der Elementarzelle waren ihren Größen nach festgelegt, ihre Richtungen waren bis auf das Vorzeichen definiert.

b. Präzisionsmessung der Gitterkonstanten

Zur präzisen Bestimmung der sechs reziproken Gitterkonstanten wurde zunächst der in Richtung der a_1-Achse aufgeklebte Kristall auf das AEDgesetzt und sorgfältig zentriert und mit Hilfe von vor das Detektorfenster geschalteten Halbblenden justiert. Definitionsgemäß lagen die b_2 und b_3-Richtungen in der Ebene $\chi = 0$. Für jeden OKO und OOL-Reflex wurden durch differentielle Abtastung die Winkel Θ und Φ gemessen. Die Nullstellung des Φ-Kreises war dabei beliebig. Es standen schließlich zwei Parametersätze (Φ_k, Θ_k) und (Φ_1, Θ_1) zur Verfügung. Aus ihnen wurden durch Mittel-

wertbildung bzw. bewichtete Mittelwertbildung b_2, β_1 und b_3 nach den folgenden Formeln bestimmt:

$$\beta_1 = (\bar{\Phi}_k - \bar{\Phi}_1) = \frac{1}{N_k}\sum_k \Phi_k - \frac{1}{N_1}\sum_1 \Phi_1, \text{ wenn } N_k \text{ und } N_1 \quad (35)$$

die Anzahlen der vermessenen Ordnungen sind.

$$b_2 = \frac{\sum_K K b_{2_K}}{\sum_K K} = \sum_K \frac{K\ 2 \sin \Theta_k}{K \cdot \lambda} = \sum_K \frac{2 \sin \Theta_k}{\lambda} \quad (36)$$

Analog ergibt sich b_3.

Da die Fehler der Glanzwinkelmessung mit wachsendem Θ kleiner werden, entspricht die Bestimmung der Gitterkonstanten aus einem gewogenen Mittel den realen Verhältnissen.

Die statistischen Fehler ergeben sich aus den Gesetzen der Fehlerrechnung. Mit

$$\sigma(\bar{\Phi}_k) = \sqrt{\frac{\sum_K (\bar{\Phi}_k - \Phi_k)^2}{N_k(N_k - 1)}}$$

ist

$$\sigma(\beta_1) = \sqrt{\sigma(\bar{\Phi}_k)^2 + \sigma(\bar{\Phi}_1)^2} \quad (37)$$

Für den Fehler des gewogenen Mittels gilt:

$$\sigma(b_2) = \sqrt{\frac{\sum_K K(b_2 - b_{2_k})^2}{\sum_K K(N_k - 1)}} \quad (38)$$

Das hier beschriebene Verfahren wurde ebenfalls auf die in Richtung der a_2 und a_3-Achse justierten Kristalle angewendet. Daher

konnte jeder der drei Winkel direkt aus Differenzmessungen am Φ-Kreis und darüberhinaus jede Achsenserie zweimal und zwar an verschiedenen Kristallen vermessen werden. Die Ergebnisse können der Tabelle in §7 entnommen werden.

Die Fehler der Gitterkonstanten können größenordnungsmäßig den Fehlern der Kehrwerte der reziproken Gitterkonstanten gleichgesetzt werden. Berücksichtigt man, daß sich eine direkte Gitterkonstante aus mehreren reziproken ergibt, so ist für den Fehler vielleicht ein Faktor 2 empfehlenswert.

Setzt man $a_1 = 1/V^* \, b_2 \, b_3 \sin\beta_1$, so kann man in guter Näherung $V^* = b_1 \, b_2 \, b_3$ und $\sin\beta_1$ fehlerlos (wegen $\beta_1 \approx 90^\circ$) ansehen. Nimmt man für die relativen Fehler der reziproken Gitterkonstanten den gleichen Wert r an, so ist $\frac{\sigma(a_1)}{a_1} = 3\,r^2 + 2\,r^2 = \sqrt{5}\,r \approx 2\,r$.

Der dritte Kristall, der in Richtung der a_3-Achse justiert war, sollte auch zur Intensitätsmessung verwendet werden. An ihm wurde die absolute Aufstellung der Zelle festgelegt. Die Serie HOO wurde bei $\Phi = 0{,}19^\circ$, OKO bei $\Phi = 91{,}40^\circ$ gemessen. Wurden diese beiden Richtungen als positive b_1 bzw. b_2-Richtung definiert, so war β_3 als stumpfer Winkel von $91{,}21^\circ$ anzusetzen. Es war noch zu überprüfen, ob β_1 und β_2 als spitze oder stumpfe Winkel zu bezeichnen waren. Diese Entscheidung konnte über die 001 Serie getroffen werden. Es war

$$a_3 = \frac{b_1 \, b_2 \sin\beta_3}{V^*}$$

aus bereits bekannten Größen bestimmbar. Für die Euler-Winkel χ_{001} und Φ_{001} galt

$$\sin\chi_{001} = \frac{1}{a_3 b_3} = 0{,}976 \rightarrow \chi_{001} = 77{,}5^\circ$$

$$\operatorname{tg} \Phi_{001} = \frac{r^*_{y_{001}}}{r^*_{x_{001}}} = \frac{\cos\beta_1 - \cos\beta_2 \cos\beta_3}{\sin\beta_3} \cdot \frac{1}{\cos\beta_2}$$

Je nach der Wahl der Vorzeichen von $\cos\beta_1$ und $\cos\beta_2$ gab es vier Möglichkeiten für Φ_{001}, während χ_{001} festgelegt war. Da die Winkel Θ_{001} durch $\sin\Theta_{001} = \frac{\lambda}{2} \cdot |r^*_{001}| = \frac{\lambda}{2} \cdot b_3 1$ ebenfalls von der Vorzeichenwahl der Winkel β_1 und β_2 unabhängig waren, konnte man für feste Einstellungen für χ und Θ bei den vier möglichen Φ-Stellungen nach 001-Reflexen suchen. Tatsächlich wurde die 001-Serie für den Wert $\Phi = 38^\circ$ gefunden, der aus positiven $\cos\beta_1$ und $\cos\beta_2$ berechnet worden war. Damit war die Zelle auch hinsichtlich der Vorzeichen der Achsenrichtungen festgelegt.

c. Dichtebestimmung und Zellinhalt

Aus den Gitterkonstanten konnte das Zellvolumen mit $V = 672{,}02$ Å^3 berechnet werden. Eine Dichtebestimmung nach der Schwebemethode, durchgeführt in einem Gemisch aus Pyridin ($\rho = 0{,}97$) und Tetrachlorkohlenstoff ($\rho = 1{,}60$) ergab

$$\rho_{exp} = (1{,}44 \pm 0{,}05)\ g \cdot cm^{-3}$$

Daraus resultiert mit $Z = 1$ ein Formelgewicht von 590. Da das Molekulargewicht der freien Säure bei 172, das des Salzes bei 210 liegt, konnte dieses Formelgewicht nur mit der Annahme erklärt werden, daß das Kristallgitter folgende Formeleinheiten enthält:

a) $2\ C_8H_{11}O_4K \cdot C_8H_{12}O_4$

oder

b) $C_8H_{10}O_4K_2 \cdot 2\ C_8H_{12}O_4$

In beiden Fällen resultiert ein Formelgewicht von 592. Als C-H-Gehalte ergeben sich theoretisch 48,7 % bzw. 5,7 % die mit den

experimentell gefundenen innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen.
Es konnte also angenommen werden, daß entweder a) oder b) den Inhalt der Elementarzelle darstellte. Ob diese Annahme zutreffend war, sollte durch die Strukturbestimmung geklärt werden, ebenso die Entscheidung zwischen a) und b).

4. Verlauf der Strukturaufklärung

a. Intensitätsmessung

Die Intensitätsmessungen wurden ebenfalls am AED durchgeführt nach dem Verfahren der Fünfwertmessung. Der für die Intensitätsbestimmung verwendete Kristall ist in Abb.14 dargestellt. Sein äußerer Habitus ist als typisch für die Kristalle dieser Substanz zu bezeichnen. Die Abmessungen betrugen im Querschnitt etwa 0,1 . 0,2 mm, in der Länge ca. 0,5 mm.
Sämtliche der ausgebildeten Kristallflächen waren vom Typ OKl oder HOl, wobei die OKl-Flächen parallel zur Nadelrichtung, der C-Richtung, lagen. Die größten Flächen waren jeweils die $0\bar{1}0$-Fläche. Besonders auffällig am Habitus war noch die stets gut ausgebildete $\bar{2}01$-Fläche.
In einem Θ-Bereich von 5° - 70° wurden 2577 Reflexe vermessen.
Im Verlauf der Messung wurde eine Veränderung der Gitterkonstanten beobachtet, so änderte sich der Winkel β_3, der nach ein- bis zweistündigem Bestrahlen des Kristalls $91{,}21^\circ$ betrug, auf $91{,}30^\circ$ nach ca. 12 stündiger und schließlich auf $91{,}49^\circ$ nach mehrtägiger Bestrahlung.
Für die Vermessung der 1. Schichtlinie, die aus organisatorischen Gründen zuletzt durchgeführt wurde, wurde deshalb ein anderer Kristall benutzt, der in seinen Abmessungen dem ersten ähnlich war.

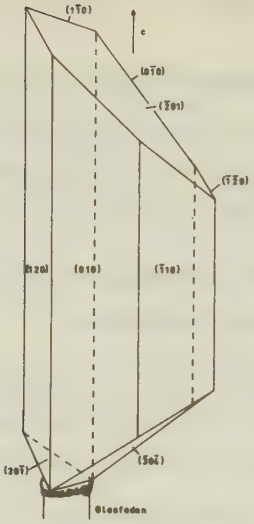

Abb. 14: Habitus des zur Intensitätsmessung benutzten Kristalls

Kristallographische Konstanten des Mono-Kalium-sesqui[Cyclohexandi-carbonsäure(1,4)]-Salzes

Chemische Formel: $2\ C_8H_{11}O_4K \cdot C_8H_{12}O_4$ oder

$C_8H_{10}O_4K_2 \cdot 2\ C_8H_{12}O_4$

Formelgewicht: 592

Dichte:

$\rho_{exp} = (1{,}44 \pm 0{,}05)\ g \cdot cm^{-3}$

$\rho_{rö} = 1{,}44\ g \cdot cm^{-3}$

Gitterkonstanten:

$a_1 = (10{,}439 \pm 0{,}004)$ Å $\quad \alpha_1 = (97{,}793 \pm 0{,}006)^\circ$

$a_2 = (10{,}569 \pm 0{,}003)$ Å $\quad \alpha_2 = (100{,}090 \pm 0{,}020)^\circ$

$a_3 = (6{,}283 \pm 0{,}003)$ Å $\quad \alpha_3 = (87{,}460 \pm 0{,}010)^\circ$

Zellvolumen: $(676{,}02 \pm 0{,}01)$ Å^3

$F_{000} = 312$ Raumgruppe: $P\bar{1}$

linearer Schwächungkoeffizient: $\mu = 36{,}29\ cm^{-1}$

Beide Kristalle waren zu gleicher Zeit gewachsen, doch wurde am zweiten Kristall am Beginn der Messung wieder $\beta_3 = 91{,}21^\circ$ gemessen. Im Verlauf der Messung konnte erneut die Veränderung des Winkels beobachtet werden. Damit scheint diese Erscheinung auf die Röntgenstrahlung zurückzuführen sein. Offensichtlich erfolgt unter ihrem Einfluß eine geringfügige Gitteränderung; da aber das Phänomen noch nicht gezielt untersucht wurde, können zur Zeit noch keine Aussagen gemacht werden. Eine Untersuchung darüber ist beabsichtigt.
An zwei Referenzreflexen, dem 400- und dem 040-Reflex, die während der Messungen regelmäßig überprüft wurden, konnte eine Abnahme der Intensität von ca. 20 % festgestellt werden. Da die Meßgenauigkeit des Gerätes wesentlich höher ist, müssen diese Abweichungen auch auf die Veränderung des Gitters zurückgeführt werden, so daß man bei der später durchzuführenden Diskussion der Genauigkeit dieser Strukturaufklärung berücksichtigen muß, daß bei den mehrtägigen Intensitätsmessungen erhebliche außerhalb der Fehlergrenzen des Gerätes liegende Schwankungen aufgetreten sind. Von den 2577 Reflexen hatten 99 eine nicht signifikant vom Untergrund abweichende Intensität, sie wurden deshalb als unbeobachtet eingestuft. Das Verhältnis von größter zu kleinster Intensität betrug 70 000 : 1.

b. Lösung des Phasenproblems

Zunächst wurde mit dem Programmteil DATFIX (X-Ray 65) der N(Z)-Test [16] auf Zentrosymmetrie durchgeführt. Folgende Ergebnisse wurden erzielt:

Mittelwerte für	$\lvert E \rvert$	$E^2 - 1$
Experimentell	0,801	0,962
Theoretisch für P1	0,886	0,736
Theoretisch für $P\bar{1}$	0,798	0,968

Die normierten Strukturfaktoren E(hkl) sind definiert durch

$$E(hkl) = E(000) \cdot \frac{\dot{F}(hkl)}{F(000)}$$

wobei E(000) und F(000) für eine bestimmte Struktur konstant und nur vom Zellinhalt abhängig sind; $\dot{F}$ ist hierbei die auf ein punktförmiges Atom reduzierte Strukturamplitude.
Da die experimentellen Werte näher an den für Zentrosymmetrie gültigen theoretischen lagen, wurde $\overline{P1}$ als wahrscheinliche Raumgruppe angenommen.
Eine dreidimensionale Pattersonsynthese wurde mit dem Programmteil FOURR des X-Ray-Systems gerechnet. Der größte Wert der Pattersonfunktion wurde außer in dem uninteressanten Nullpunkt bei u = 0,22; v = 0,87 und w = 0,47 gefunden. Dieser Vektor wurde als Kalium-Kalium-Vektor angenommen. Wegen der Zentrosymmetrie mußte dann das einzige unabhängige Kaliumatom die Parameter

$$x(K) = \frac{u}{2} = 0{,}11$$

$$y(K) = \frac{v}{2} = 0{,}435$$

$$z(K) = \frac{w}{2} = 0{,}235$$

haben.
Mit diesen Parametern wurde eine Rückrechnung und eine Differenzfouriersynthese mit den Programmteilen FC und FOURR des X-Ray-Systems durchgeführt. Die Rückrechnung ergab einen Gütefaktor von R = 58 %, nachdem ein Skalierungsfaktor S über $S\sum_{hkl} F_O(hkl) = \sum_{hkl} F_C(hkl)$ vom Programm berechnet worden war.
Die Maxima der Differenzfouriersynthese wurden auf ihre Verträglichkeit mit der Pattersonfunktion untersucht, es wurden die zu den

Maxima gehörenden Ortsvektoren vom Kalium-Ortsvektor subtrahiert. Für die so gebildeten Differenzvektoren wurde geprüft, ob die Patterson-funktion an der entsprechenden Stelle ein relatives Maximum hatte. Für die sechs stärksten Maxima der Differenzsynthese war das tatsächlich der Fall. Es konnte daher angenommen werden, daß sie realen Atomlagen entsprachen. Sie wurden zunächst willkürlich als Sauerstoff-lagen interpretiert. Es wurde erneut eine Rückrechnung durchgeführt. Der R-Wert sank auf 45 %, daran wurde anschließend eine Fo-Fourier-synthese gerechnet. Aus ihr konnten sämtliche Kohlenstoffatome von drei halben Cyclohexanringen, die über die Symmetriezentren 1/2,0, 1/2; 0,0,1/2 bzw. 1/2,1/2,0 zu vervollständigen waren, sowie die noch fehlenden C-Atome der Carboxylgruppen in stereochemisch vernünftiger Anordnung identifiziert werden. Die Cyclohexanringe hatten die Sesselform, die Carboxylgruppen waren äquatorial an die Ringe gebunden. Weitere Maxima in der Fouriersynthese hatten viel geringere Elektronendichte und konnten als Geister angesehen werden. Sie verschwanden auch im Verlauf der Verfeinerungen. Damit war der in Abschnitt 2c vermutete Zellinhalt durch die Strukturaufklärung bestätigt worden. Mit Überraschung wurde festgestellt, daß nicht nur der Schwerpunkt eines Cyclohexanringes in einem Symmetriezentrum lag, wie es von der Raumgruppensymmetrie zwingend vorgeschrieben war, sondern alle drei. Eine Entscheidung, welche der in Abschnitt 2c angedeuteten Möglichkeiten, a) oder b), vorlag, konnte noch nicht getroffen werden. Hierzu mußte die Struktur erst weiter verfeinert und Wasserstoffatome bestimmt werden.

c. Verfeinerungen

Die nun in ihren Grundzügen bekannte Struktur wurde mit dem Programm CRYLS des X-Ray-Systems, das auf der Methode der kleinsten Quadrate

beruht, verfeinert. Mit isotropen Temperaturfaktoren konnte sie bis zu einem R-Wert von 20,6 %, mit anisotropen Temperaturfaktoren für die K- und O-Atome bis R = 15,6 % verbessert werden. Jetzt wurden die Intensitäten mit einem Absorptionsprogramm korrigiert, das nach der Methode von Burnham [22] arbeitet und von W.Dreißig [23] für den Rechner ICL 1909 modifiziert wurde. Eine anisotrope Verfeinerung aller Atome mit diesen Daten konvergierte nach 3 Cyclen gegen einen R-Wert von 8,3 %.

d. Bestimmung der Wasserstoffparameter

Mit diesem schon recht gut angenäherten Strukturmodell wurde eine Differenzsynthese gerechnet, aus der die Wasserstoffatome bestimmt werden sollten. Mit Hilfe des Programms PEKPIK des X-Ray-Systems 65 wurden die 25 stärksten Maxima ausparabelt. Die ersten 13 konnten mit Ausnahme des neunten Maximums eindeutig vernünftigen Wasserstofflagen an den Cyclohexanringen zugeordnet werden. Das 14. Maximum konnte nicht geklärt werden, das 15. lag etwa auf dem Verbindungsvektor der Atome O2 und O5, zwischen denen der bei Wasserstoffbrückenbindungen auftretende Abstand von 2,55 Å berechnet wurde. Daher wurde dieses Maximum als Wasserstoffatom der Brücke zwischen O2 und O5 interpretiert. Die nächsten drei Maxima entsprachen wieder Wasserstoffatomen an den Cyclohexanringen.

Die weiteren Maxima konnten zunächst nicht gedeutet werden. Diese Atome wurden in die weiteren Verfeinerungen eingeschlossen. Die Wasserstoffatome wurden isotrop verfeinert, als Anfangswert wurde ihnen B = 3,5 $Å^2$ zugewiesen. Nach 2 Cyclen war der R-Wert auf 6,3 % gesunken. In einer erneuten Differenzsynthese wurde auf dem Verbindungsvektor O6 - O9, der ebenfalls die Länge 2,55 Å

hatte, ein Maximum entdeckt, das als zweites Wasserstoffbrückenatom gedeutet wurde.
Weitere Verfeinerungen, die wegen der begrenzten Atomanzahl des Programms ORFLS abwechselnd einmal mit den Schweratomen und einmal mit den Wasserstoffatomen durchgeführt wurden, brachten zwar keine Änderung des R-Wertes mehr, führten aber zur Konvergenz aller Parameter. Der endgültige R-Wert war also R = 6,3 %.

5. Diskussion der Struktur

In der abschließenden Diskussion des nunmehr vorliegenden endgültigen Strukturmodells soll einmal die Frage nach dem Zellinhalt, die in Abschnitt 3c gestellt wurde, beantwortet werden. Zum anderen sollen auch die Molekülstrukturen der drei in der Elementarzelle vorhandenen Moleküle untersucht werden, vor allem ist zu überprüfen, in welchem Maße die drei Cyclohexanringe mit der klassischen Vorstellung einer sesselförmigen Anordnung mit Bindungslängen von 1,54 Å und Tetraederwinkeln zwischen den Bindungen übereinstimmen. Schließlich soll ein Überblick über den Aufbau des Gitters gegeben werden.
Die Bindungslängen können der Abb. 15 entnommen werden, die Standardabweichungen betragen etwa 0,004 Å bei den C-C und C-O Bindungen, etwa 0,07 Å bei den C-H Bindungen.

a. Die Cyclohexanringe

Wie bereits erwähnt, sind alle drei Moleküle in sich zentrosymmetrisch. Sie sind um folgende Symmetriezentren angeordnet:

Molekül 1 um 1/2,1/2, 0 ;
Molekül 2 um 0, 0,1/2 ;
Molekül 3 um 1/2, 0,1/2 .

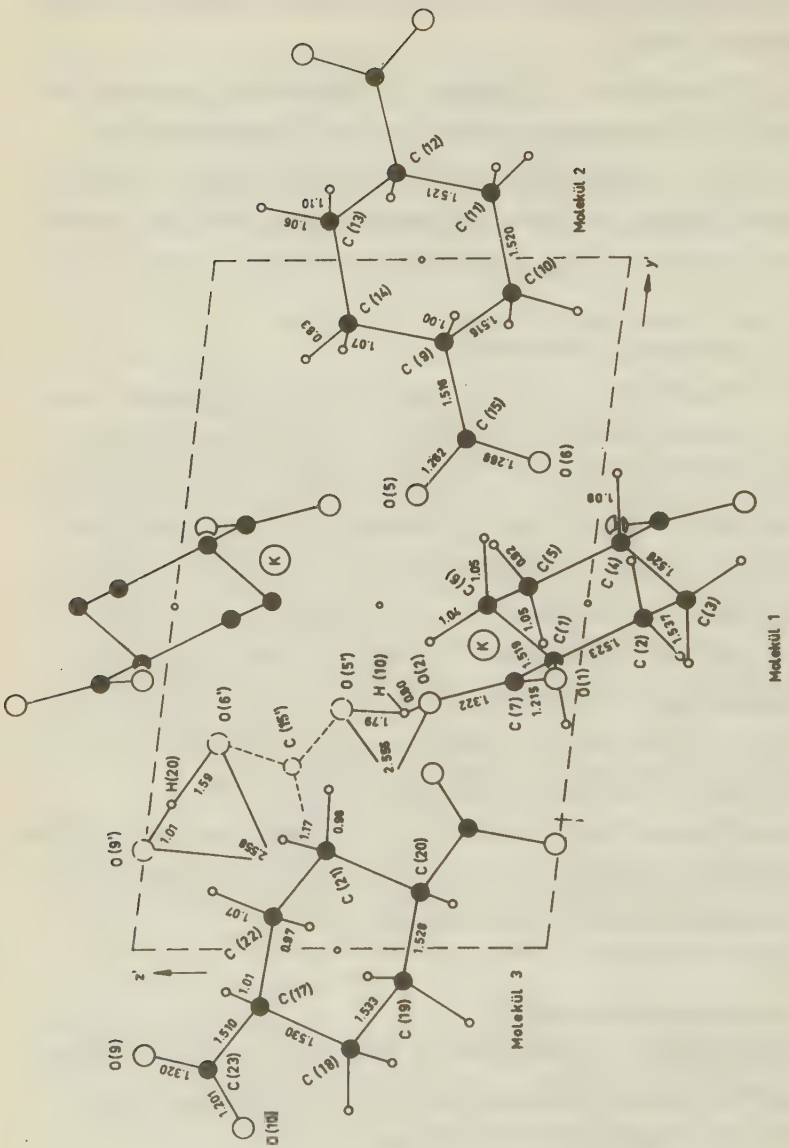

Abb. 15: Projektion der Elementarzelle in x-Richtung
(mit eingetragenen Bindungslängen)

ie Cyclohexanringe sind sesselförmig, die Carboxylgruppen sind quatorial in (1,4)-Stellung an sie gebunden.

ie C-C Bindung in den Ringen schwankt zwischen 1,516 und 1,533 Å, er Mittelwert liegt bei 1,525 Å, die mittlere Streuung der 9 -C-Ringbindungen ist mit ± 0,005 Å mit den von dem least-squares-rogramm aus den „Gewichtsreziproken" [24], [25], berechneten tandardabweichungen verträglich. Damit liegt die C-C-Ringbindung twas unterhalb der klassischen 1,54 Å, doch ist bei einer genau-n röntgenographischen Untersuchung von RAO und SUNDARALINGAM [26] m Cyclohexylammoniumchlorid 1969 mit 1,523 Å (7),(Die in Klam-ern stehende Zahl gibt die Standardabweichung bezogen auf die etzte Stelle an.) ein ähnlicher Wert gefunden worden.

ie Bindungslängen C-C zum Carboxylkohlenstoff liegen mit 1,519, ,516 und 1,510 etwas unter diesem Wert, doch sollte man bei den enigen Daten vielleicht noch nicht von einer signifikanten Ab-eichung sprechen. Allerdings ist auch bei der (1,2)-Säure dieser bstand mit 1,508 (4) Å auffallend kurz. Benedetti et al. fanden ei ihren Untersuchungen an den (1,2)-Säuren Werte zwischen 1,516 nd 1,521 Å.

ei den C-H-Bindungslängen ist naturgemäß die Streuung wesentlich rößer, der Mittelwert liegt hier bei 1,03 Å, die mittlere Steu-ng der 15 Einzelwerte beträgt ± 0,07 Å, Benedetti et al. fanden ei den (1,2)-Säuren 1,09 (7) und 1,09 (8) Å, Rao et al. 0,98 (7) beim Cyclohexylammoniumchlorid.

nige Bindungswinkel

C6	C1	C2	111,1 (3)°	C19	C19	C10	109,5 (4)°
C1	C2	C3	111,5 (3)°	C 9	C10	C11	111,9 (3)°
C2	C3	C4	111,0 (3)°	C10	C11	C12	111,6 (4)°
C7	C1	C6	111,5 (3)°	C15	C 9	C14	114,3 (4)°
C7	C1	C2	111,5 (3)°	C15	C 9	C10	111,2 (3)°

C22	C17	C18	110,2 (3)°	O 9	C23	C17	113,0 (4)°
C17	C18	C19	111,3 (4)°	O10	C23	C17	124,6 (4)°
C18	C19	C20	115,5 (3)°	O 9	C23	O10	122,5 (4)°
C22	C17	C23	109,2 (4)°	O 1	C 7	C 1	124,4 (3)°
C23	C17	C18	110,7 (3)°	O 2	C 7	C 1	112,4 (4)°
O 5	C15	C 9	120,8 (3)°	O 1	C 7	O 2	123,2 (2)°
O 6	C15	C 9	117,6 (4)°				
O 5	C15	O 6	121,6 (2)°				

Der mittlere C-C-C-Bindungswinkel der Cyclohexanringe liegt bei 111,1° und stimmt damit genau mit dem Wert von Rao et al. überein. Die dort festgestellte Abweichung vom idealen Tetraederwinkel von 109,5° kann hier bestätigt werden. Ob sie als signifikant zu bezeichnen ist, kann nicht ohne weiteres entschieden werden, da die mittlere Streuung der Einzelwerte immerhin bei ± 1,4° liegt.

Die Bindungswinkel an den Cyclohexanringen, bei denen Wasserstoffatome beteiligt sind, schwanken zwischen 93,6 und 118,9°, immerhin liegt ihr Mittelwert mit 108,5° bei einer Streuung von ± 4,5° in recht guter Nähe des Tetraederwinkels.

b. Die Bindungsverhältnisse an den Carboxylgruppen

Aus den Bindungsverhältnissen an den Carboxylgruppen mußte die Entscheidung über die tatsächliche chemische Formel getroffen werden.

Es konnte festgestellt werden, daß zwei verschiedene Typen von Carboxylgruppen in der Struktur vorkommen. Die der Moleküle 1 und 3 haben eine kurze C-O-Bindung mit 1,213 bzw. 1,201 Å und eine lange mit 1,322 bzw. 1,320 Å. Dagegen sind beim Molekül 2

beide C-O-Bindungen mit 1,262 und 1,268 Å etwa gleich lang. Zwischen O5' und O2 bzw. zwischen O6' und O9' besteht ein Wasserstoffbrückenbindungen anzeigender Abstand von 2,555 bzw. 2,558 Å. (Mit ' sind äquivalente Atomlagen bezeichnet).
Das zwischen O2 und O5' gelegene Wasserstoffatom H10 hat zum O2 einen Abstand von 0,80 Å, zum O5' dagegen 1,79 Å. Das auf der Wasserstoffbrücke O6-O9' liegende Atom H20 hat zum O9' einen Abstand von 1,01 Å, zum O6' einen von 1,59 Å.
Daher muß das H10 dem O2, das H20 offensichtlich dem O9' zugeordnet werden, wofür auch die langen C7-O2- und C23-O9-Bindungen sprechen, die als die C-O-Einfachbindungen angesehen werden können, während die kurzen Bindungen C7-O1 und C23-O10 dann C=O-Doppelbindungen sein müssen.
Es kann also der Schluß gezogen werden, daß die Moleküle 1 und 3 als freie Säure anzusprechen sind.
Die gefundenen Bindungsverhältnisse stimmen überein mit den Ergebnissen zahlreicher röntgenographischer Untersuchungen über organische Säuren.
Benedetti et al. fanden bei der (+,-)-Form der (1,2)-Säure C-O-Abstände von 1,314 und 1,209 Å, wobei zu dem ersteren das H-Atom der Wasserstoffbrücke seinen kleinsten O-H-Abstand von 1,15 Å hatte.
Prinzipiell zu den gleichen Ergebnissen kamen Duchamp und Marsh [27] bei ihren Untersuchungen über die Benzol-1,3,5-Tricarbonsäure, sie fanden z.B. O-H-Abstände von 0,82 bis 1,27 Å, das H-Atom war jeweils der längeren C-O-Bindung zugeordnet.
Als Gegenbeispiel kann die von Benedetti et al. veröffentlichte (+)-Trans-Cyclohexandicarbonsäure(1,2) [10] genannt werden, dort sind die C-O-Bindungen nicht sehr verschieden (1,271; 1,248 bzw. 1,259 und 1,254 Å), doch gelang es den Verfassern nicht, in der

Differenzsynthese das Wasserstoffatom der Brücke zu finden, so daß diese Arbeit vielleicht mit einem etwas geringeren Gewicht zu versehen ist.

Die eigene Untersuchung an der (1,2)-Säure ergab C-O-Abstände von 1,314 und 1,218 Å. Auch hier war das Wasserstoffatom der Brücke mit einem Abstand von 1,081 Å dem O-Atom mit der längeren Bindung zugeordnet. Zu den unterschiedlichen O-H-Anständen in den beiden Wasserstoffbrücken ist zu bemerken, daß die O2-H10-O5'-Brücke vermutlich nur schwach ausgebildet ist. Dafür sprechen auch die Unterschiede in den Temperaturfaktoren der beiden H-Atome Während das H10 mit 1,9 $Å^2$ einen isotropen Temperaturfaktor hat, der durchaus vergleichbar ist mit denen der Cyclohexanring-Wasserstoffatome, hat das H20 in der Brücke O6'-H20-O9' einen Temperaturfaktor von 10,9 $Å^2$, der darauf schließen läßt, daß der Ort des Atoms nicht genau lokalisierbar ist, sondern auf dem Verbindungsvektor O6-O9 schwingt. Wir können hier den gleichen Effekt wie beim Brückenwasserstoffatom der (1,2)-Säure beobachten.

Für das Molekül 2 bleibt nun nur noch der Schluß übrig, daß sich es hier um das zweifach negativ geladene Anion der Trans-Cyclohexandicarbonsäure(1,4) handeln muß. Die besonders auffälligen gleichen C-O-Bindungslängen sind bei Kalium-Salzen durchaus üblich, bei einer Neutronenbeugungsuntersuchung am Kalium-Oxalat-Monohydrat fanden SEQUEIRA et al. [28] beim zweifach negativ geladenen Oxalat-Anion C-O-Abstände von 1,256 (2) und 1,262 (2) Å. Beim Mono-Kalium-Salz der Dihydrogenisozitronensäure [29](van der Helm et al.), einer Tricarbonsäure, betragen an der ionisierten Carboxylgruppe die C-O-Abstände 1,253 (7) und 1,263 (7) Å, an den nicht ionisierten dagegen 1,301 (7) und 1,218 (7) bzw. 1,302 (7) und 1,190 (7) Å, an den längeren Bindungen befanden

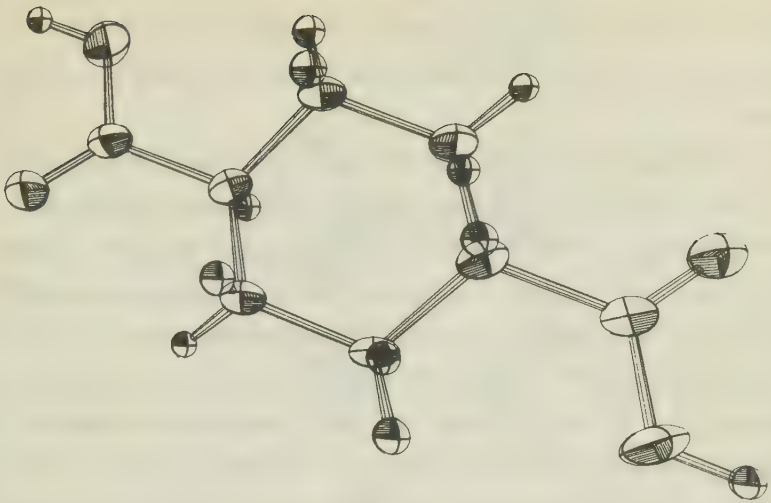

Abb. 16a: ORTEP-Zeichnung des Moleküls 1 (Blickrichtung senkrecht zur x-z-Ebene)

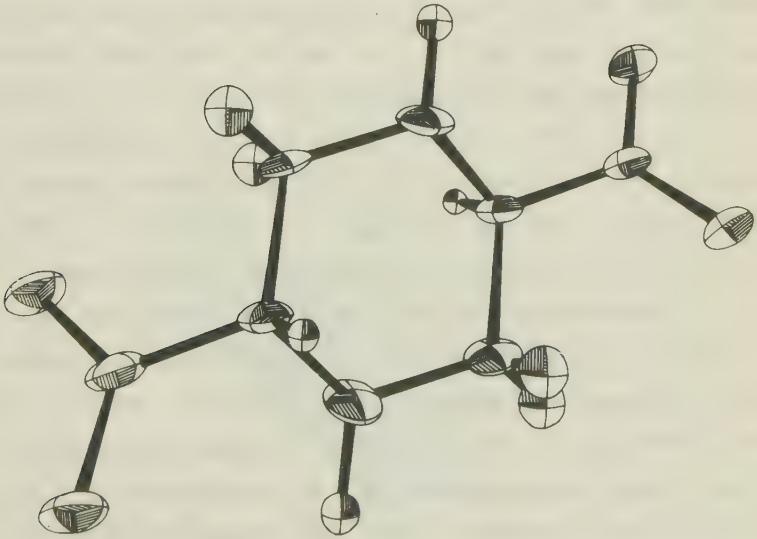

Abb. 16b: ORTEP-Zeichnung des Moleküls 2 (Blickrichtung senkrecht zur y-z-Ebene)

sich die H-Atome mit O-H-Abständen von 0,99 und 0,79 Å.
Die Antwort auf die in Abschnitt 3c gestellte Frage muß daher lauten:
Der endgültige Zellinhalt besteht aus 2 Molekülen freier Säure, 2 K^+-Ionen und einem zweifach negativ geladenen Säureanion. Bemerkenswert in diesem Zusammenhang ist, daß kürzlich (Januar 1970) von Gupta und Sahu [30] eine analoge Struktur veröffentlicht wurde, nämlich das Mono-Kalium-sesqui[Fumarsäure]-Salz. Auch dort kristallisieren in einer triklinen zentrosymmetrischen Elementarzelle 2 Kalium-Kationen mit drei Fumarsäure-Molekülen. Im Gegensatz zu dieser Arbeit kommen die Verfasser dort zu dem Ergebnis, daß ein Säuremolekül und zwei einfach negativ geladene Säureanionen vorhanden sind. Der zunächst zu vermutende Widerspruch kehrt sich in das Gegenteil um, wenn man die Bindungsverhältnisse an den Carboxylgruppen betrachtet. Im Fall der Fumarsäure sind zwei Moleküle in allgemeiner Lage (aber zueinander zentrosymmetrisch) und eins hat seinen Mittelpunkt in einem Symmetriezentrum. Bei diesem Molekül betragen die C-O-Bindungen 1,30 (2) und 1,22 (2) Å und es ist von den Verfassern als freie Säure angesprochen worden. Das noch verbleibende unabhängige Molekül hat an einer Carboxylgruppe C-O-Bindungen von 1,21 und 1,28 Å und an der anderen fast gleiche C-O-Bindungen von 1,23 und 1,25 Å. Wasserstoffatome sind nicht bestimmt worden, aber Wasserstoffbrückenabstände von 2,57 bzw. 2,58 Å bestehen jeweils zwischen O-Atomen der langen Bindung einerseits und den O-Atomen der Carboxylgruppe mit gleichen C-O-Abstand andererseits.
Unter diesen Voraussetzungen war bei der Fumarsäure 2 $KC_4H_3O_4 \cdot C_4H_4O_4$ als Zellinhalt anzugeben, wobei die Argumentation mit der in dieser Arbeit geführten völlig übereinstimmt.

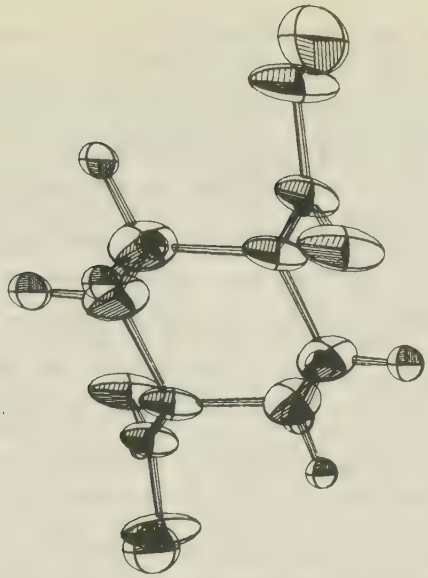

Abb. 16c: ORTEP-Zeichnung des Moleküls 3 (Blickrichtung senkrecht zur y-z-Ebene)

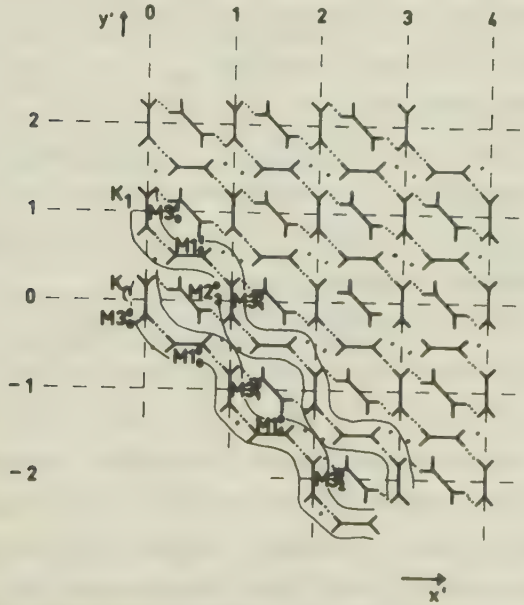

Abb. 17: Schematische Darstellung des Gitters

c. Der Aufbau des Gitters

Abb. 17 zeigt eine ungefähre x-y-Projektion des Gitters, die positive z-Achse zeigt aus der Zeichenebene heraus. Die Zeichnung soll nur eine schematische Darstellung des Gitters geben und nicht unbedingt Einzelheiten naturgetreu wiedergeben. Die Cyclohexanringe sind nur als Striche dargestellt, die Wasserstoffbrücken zwischen den Carboxylgruppen sind punktiert. Einen guten Überblick über das Gitter erhält man, wenn man den Zusammenhang der Moleküle 1 und 3 über die Wasserstoffbrücke H10 durch mehrere Gitterzellen verfolgt. Es empfiehlt sich, zunächst die links unten liegende Zelle zu betrachten. Das Molekül $M3_0^0$ möge um das Symmetriezentrum (0,0,1/2) angeordnet sein. Dann wird es durch die Brücke H10 mit dem um (1/2,1/2,1) gelegenen Molekül $M1_0^0$ verbunden. Durch die Wirkung des Symmetriezentrums (1/2,1/2,1) wird die Verbindung zum Molekül $M3_1^0$ fortgesetzt, das nun aber in x und z schon um eine Translationsperiode in positiver und in y in negativer Richtung verschoben ist. Durch Wiederholung dieses Vorganges kommt man über $M1_1^0$ nach $M3_2^0$ usw., man erkennt eine Kette KO, die sich in negativer y- und in positiver x- und z-Richtung treppenförmig fortsetzt, es ist daher zu beachten, daß beim Übergang von $M3_i^0$ nach $M3_{i+1}^0$ das Niveau in z-Richtung um eine Translationsperiode zugenommen hat.

Die Kette K1 soll die aus KO durch Verschiebung um eine Translationsperiode in positive y- und z-Richtung entstandene sein, allgemein $K_{i+1} = K_i+(0,1,1)$. Es ist also beim Betrachten der Zeichnung auch in y-Richtung nach jeder Translation eine Erhöhung des z-Niveaus um eine Translation zu beachten. Weshalb gerade solche speziellen Molekülketten ausgewählt werden, wird deutlich, wenn man die Rolle des bisher noch nicht betrachteten Moleküls M2 un-

tersucht. Dieses stellt die Verbindung zwischen verschiedenen Ketten her und zwar verbindet gerade das um (1/2,0,1/2) gelegene die Ketten K0 und K1, genauer die Moleküle $M3_0^0$ und $M3_1^1$ über die Wasserstoffbrücke H20. Die ohne das M2 relativ leicht gegeneinander verschiebbaren Ketten sind durch diese Verbindung zu einem festen Netzwerk stabilisiert. Vervollständigt wird das Gitter durch die Kalium-Kationen, die die im Bereich der aneinanderstoßenden Carboxylgruppen noch vorhandenen Lücken ausfüllen. Sie sind in sechsfacher Koordination von Sauerstoffatomen umgeben, das Koordinationspolyeder ist ein stark deformiertes Oktaeder. Der mittlere Koordinationsabstand beträgt 2,787 Å, er entspricht dabei den in der Literatur zu findenden Werten, so registrierten z.B. Larsson und Nahringbauer [31] beim Kalium-Hydrogen-Diformiat ebenfalls eine sechsfache K-O-Koordination mit einem mittleren Abstand von 2,815 Å.

Da sich in der vorliegenden Struktur zwei Moleküle freier Säure befinden, kann auch die Molekülstruktur der Trans-Cyclohexandicarbonsäure(1,4) als geklärt angesehen werden. Von Interesse wäre nun die Kristallstruktur dieser Säure, von der bisher nur ungefähre Gitterkonstanten und Raumgruppe (a_1 = 5,61 Å, a_2 = 8,07 Å, a_3 = 9,64 Å, α_2 = 72,8° , $P2_1/c$) bekannt sind [32]. Durch Vergleich der Strukturmodelle sollte sich vielleicht ermitteln lassen ob und welchen Einfluß die Kalium-Kationen auf die Form des Moleküls und den Aufbau des Gitters haben.

§ 6 Zusammenfassung

Durch röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen konnten die Strukturen der (+,-)-Trans-Cyclohexandicarbonsäure(1,2) und eines Kaliumsalzes der Trans-Cyclohexandicarbonsäure(1,4) geklärt werden.

Bei der (+,-)-Trans-Cyclohexandicarbonsäure(1,2), einer Leichtatomsubstanz stand die Lösung des Phasenproblems im Vordergrund. Dazu wurde ein Verfahren entwickelt, das nach weitgehendster Reduktion der Freiheitsgrade alle noch verbleibenden Parameter mit Hilfe eines Computerprogrammes so lange variiert, bis ein Abgleich mit der experimentellen Pattersonfunktion gefunden ist.
Der auf diesem Wege ermittelte Strukturvorschlag wurde bis zu einem R-Wert von 0,057 verfeinert.
Mit den erzielten Ergebnissen konnte die Strukturuntersuchung von Benedetti, Corradini, Pedone und Post an der gleichen Substanz im Rahmen der Fehlergrenzen bestätigt werden.

Bei dem Kaliumsalz der Trans-Cyclohexandicarbonsäure(1,4) wurde das Phasenproblem durch Bestimmung des Kalium-Ortsvektors aus der experimentellen Pattersonfunktion gelöst und die Struktur bis $R = 0{,}063$ verfeinert.

Die nach Elementaranalyse und Dichtebestimmung möglichen Zellinhalte $2\ C_8H_{11}O_4K \cdot C_8H_{12}O_4$ oder $C_8H_{10}O_4K_2 \cdot 2\ C_8H_{12}O_4$ konnten mit Hilfe der Bindungsverhältnisse an den Carboxylgruppen zugunsten der Form $C_8H_{10}O_4K_2 \cdot 2\ C_8H_{12}O_4$ entschieden werden.

§ 7 Tabellen

1. Röntgenographische Daten

(+,-) - Trans-Cyclohexandicarbonsäure (1,2)

Liste der endgültigen Atomparameter
(in Klammern die Standardabweichungen bezogen auf die letzte ausgedruckte Stelle)

ATOM	x	y	z	β_{11}(oder B)	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
C 1	-.1348(6)	0.1169(2)	0.2293(2)	0.o250(12)	0.0017(2)	0.0084(4)	0.0013(3)	-.0004(5)	-.0002(2)
C 2	-.2089(6)	0.0286(2)	0.1466(3)	0.0219(11)	0.0017(2)	0.0061(3)	0.0015(3)	-.0016(5)	0.0004(2)
C 3	-.1331(5)	-.0651(2)	0.2212(3)	0.0153(10)	0.0015(2)	0.0042(3)	0.0002(3)	-.0009(4)	-.0001(1)
C 7	-.1840(5)	-.1483(2)	0.1280(3)	0.0174(9)	0.0017(2)	0.0044(3)	-.0002(3)	-.0015(4)	0.0003(2)
O 1	-.0292(4)	-.1972(2)	0.0878(2)	0.0177(7)	0.0030(2)	0.0082(3)	0.0012(2)	-.0017(3)	-.0026(1)
O 2	-.4129(4)	-.1612(2)	0.0897(2)	0.0146(7)	0.0034(2)	0.0095(3)	-.0001(2)	-.0021(3)	-.0024(2)
H 1	-.229(7)	0.114(3)	0.321(4)	1.8(8)					
H 2	-.190(8)	0.179(3)	0.167(4)	3.2(10)					
H 3	-.118(7)	0.030(3)	0.052(4)	1.6(8)					
H 4	-.609(8)	-.026(3)	0.870(4)	2.6(10)					
H 5	-.249(6)	-.075(3)	0.298(4)	0.3(7)					
H 6	-.431(10)	-.219(4)	0.022(6)	5.7(15)					

Trans-Cyclohexandicarbonsäure(1,4)-Kaliumsalz. Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren. Reihenf. H, $10F_o$, $10F_c$

H,-12,0

1	34	34
2	73	75
3	129	120
4	35	30

H,-11,0

1	17	-21
2	29	-33
3	51	-48
4	46	-49
5	28	-28
6	35	35

H,-10,0

1	5*	-3
2	67	64
3	46	-43
4	23	25
5	78	78
6	18	-16
7	39	-39

H,-9,0

1	95	98
2	17	15
3	68	-69
4	93	85
5	71	-72
6	12	-14
7	43	40
8	77	76

H,-8,0

1	34	-36
2	53	-54
3	24	22
4	238	243
5	16	-8
6	29	26
7	5*	2
8	115	-119
9	115	-120

H,-7,0

1	133	132
2	71	70
3	67	-67
4	276	-280
5	359	-372
6	42	-45
7	100	-105
8	17	-21
9	74	73
10	105	100

H,-6,0

1	457	-463
2	246	-246
3	43	-42
4	58	51
5	197	196
6	193	196
7	59	58
8	40	39
9	34	32
10	68	-65

H,-5,0

1	153	156
2	158	165
3	14	-2
4	77	-79
5	102	105
6	221	-220
7	159	-159
8	11	-8
9	5*	-15
10	38	34
11	42	40

H,-4,0

1	277	-272
2	67	-57
3	70	-72
4	324	-323
5	24	-23
6	73	-77
7	215	214
8	88	87
9	10	3
10	15	-9
11	29	-33

H,-3,0

1	106	98
2	64	62
3	173	165
4	318	326
5	298	302
6	79	-80
7	77	78
8	105	-105
9	74	-73
10	42	38
11	24	26
12	133	128

H,-2,0

1	270	278
2	69	57
3	314	-326
4	299	-293
5	144	139
6	4*	-1
7	120	121
8	97	102
9	124	122
10	61	57
11	76	-69
12	104	-95

H,-1,0

1	91	96
2	335	336
3	629	636
4	688	675
5	57	-44
6	56	54
7	0	6
8	159	-158
9	130	-129
10	69	-63
11	17	-14
12	40	35

H,0,0

1	240	226
2	376	382
3	113	121
4	165	-162
5	67	-71
6	34	-29
7	63	64
8	131	132
9	94	98
10	49	48
11	36	33
12	32	28

H,1,0

0	319	-318
1	439	-427
2	124	144
3	116	114
4	123	-131
5	112	115
6	334	327
7	118	-115
8	70	-70
9	19	-17
10	54	-55
11	17	-21
12	54	-49

H,2,0

0	250	255
1	493	-513
2	668	669
3	130	131
4	63	-52
5	17	12
6	280	-276
7	80	-87
8	34	25
9	12	5
10	86	80
11	129	119
12	47	45

H,3,0

0	44	-49
1	641	661
2	366	-359
3	253	-251
4	37	40
5	184	181
6	170	167
7	143	134
8	220	213
9	28	30
10	69	-68
11	66	-60
12	73	-68

H,4,0

0	347	-347
1	17	-7
2	37	43
3	69	74
4	81	84
5	120	-116
6	123	-121
7	98	-89
8	209	-199
9	67	-63
10	60	60
11	51	48

H,5,0

0	93	-80
1	175	-174
2	596	-585
3	22	-18
4	139	-138
5	92	-84
6	104	98
7	46	45
8	144	138
9	17	18
10	6	1
11	15	-15

H,6,0

0	167	-169
1	150	150
2	182	184
3	154	150
4	161	158
5	56	54
6	57	56
7	85	-78
8	35	-35
9	9	1
10	37	-31
11	35	-31

H,7,0

0	126	133
1	12	6
2	125	-123
3	63	-68
4	197	-192
5	111	-111
6	30	-33
7	46	-42
8	16	18
9	57	-48
10	11	12

H,8,0

0	44	-50
1	121	-115
2	70	-76
3	14	16
4	91	86
5	36	37
6	17	12
7	34	-33
8	40	-39
9	51	-52

H,9,0

0	18	-9
1	143	142
2	111	107
3	18	21
4	82	-82
5	74	-80
6	90	-88
7	29	-31
8	7	-8
9	62	55

H,10,0

0	85	-92
1	75	-74
2	122	-132
3	75	-74
4	20	-29
5	29	28
6	40	35
7	58	56
8	5	-4

H,11,0

0	7	2
1	121	119
2	18	21
3	43	41
4	24	24
5	20	-18
6	40	-39

H,12,0

0	4*	7
1	76	-71
2	31	-39
3	34	-32
4	17	-19

H,-12,1

-5	28	-32
-4	41	-35
-3	9*	-6
-2	36	33
-1	32	30
0	63	60
1	21	-15
2	19	21
3	8*	-8
4	121	-120

H,-11,1

-7	15	-16
-6	14	6
-5	33	34
-4	101	88
-3	42	39
-2	19	18
-1	10	-2
0	114	-112
1	90	-86
2	9*	-3
3	25	-24
4	93	90
5	71	73
6	57	63

H,-10,1

-8	49	41
-7	51	47
-6	31	28
-5	13	5
-4	62	-55
-3	95	-94
-2	27	-20
-1	10*	-16
0	97	95
1	197	194
2	74	76
3	10*	-5
4	70	-66
5	52	-54
6	147	-145
7	17	-20

H,-9,1

-9	18	-22
-8	58	-49
-7	61	-57
-6	84	-73
-5	10*	-6
-4	52	43
-3	49	45
-2	93	85
-1	11	-19
0	179	-173
1	128	-128
2	346	-343
3	115	-114
4	28	-28
5	59	-60
6	92	94
7	82	82
8	8*	-2

H,-8,1

-10	16	-20
-9	9*	11
-8	109	95
-7	77	71
-6	66	60
-5	16	13
-4	94	-95
-3	125	-129
-2	165	-162
-1	168	-163
0	99	-98
1	50	48
2	25	-19
3	239	239
4	33	28
5	68	72
6	27	-22
7	19	-16
8	127	-125
9	8*	6

H,-7,1

-10	64	56
-9	48	41
-8	95	-87
-7	108	-96
-6	70	-65
-5	25	-23
-4	52	-48
-3	14	12
-2	61	57

-5,-5,L

-5	87*	86
-4	46	-50
-3	149	-154
-2	127	128
-1	178	-180
0	194	197
1	246	254
2	147	-151
3	82	84
4	63	-65
5	28	30
6	91	-89
7	171	-177
8	94	102

0,-6,L

0	580	574
1	276	-255
2	478	443
3	291	256
4	614	-591
5	409	-394
6	122	-112
7	136	140
8	30	28
9	136	151
10	13	2
11	40	-37

-2,-6,L

-10	62	57
-9	68	-74
-8	75	77
-7	172	175
-6	300	-303
-5	192	-199
-4	45	16
-3	294	290
-2	74	-14
-1	204	192
0	105	114
1	295	-280
2	209	193
3	321	-302
4	107	92
5	23	28
6	62	-36
7	337	342
8	271	-279
9	128	-122
10	72	71
11	26	19

-4,-6,L

-8	10	7
-7	57	-56
-6	117	120
-5	115	117
-4	53	50
-3	341	339
-2	298	-303
-1	296	-304
0	78	77
1	80	-82
2	87	80
3	106	-117
4	116	124
5	150	159
6	129	-137
7	54	-54
8	15	15
9	68	73

-6,-6,L

-2	99	102
-1	31	31
0	47	-50
1	10	-16
2	102	-103
3	81	-87
4	12	9
5	25	20

-1,-7,L

-10	65	-67
-9	130	-137
-8	128	133
-7	134	150
-6	46	48
-5	169	165
-4	132	132
-3	181	-163
-2	179	161
-1	113	96
0	390	-372
1	161	-157
2	352	-338
3	32	39
4	24	30
5	146	-110
6	402	398
7	208	213
8	3	6
9	103	-101
10	101	-107
11	8	4

-3,-7,L

-9	64	-68
-8	82	-78
-7	85	88
-6	44	39
-5	13	18
-4	312	314
-3	334	344
-2	135	-133
-1	221	-226
0	187	-183
1	219	-208
2	30	-41
3	99	-95
4	130	124
5	143	148
6	4	6
7	33	25
8	76	-77
9	5	-2
10	68	66

-5,-7,L

-5	136	143
-4	121	-126
-3	73	79
-2	51	-46
-1	65	-59
0	134	137
1	23	-26
2	18	21
3	163	-168
4	14	-8
5	41	36
6	70	-81
7	52	54

0,-8,L

0	268	-246
1	53	-58
2	118	-106
3	91	-95
4	74	69
5	113	-130
6	165	164
7	117	111
8	79	86
9	34	29
10	96	-101

-2,-8,L

-9	28	-25
-8	38	33
-7	4	-5
-6	13	7
-5	132	-128
-4	149	147
-3	17	-13
-2	88	-89
-1	198	187
0	277	-258
1	143	143
2	107	-96
3	14	8
4	152	141
5	88	-86
6	202	195
7	142	-143
8	51	-48
9	37	-35
10	34	-33

-4,-8,L

-7	6	-9
-6	83	78
-5	139	-134
-4	23	-23
-3	116	-113
-2	136	-126
-1	15	18
0	39	-39
1	251	255
2	28	14
3	69	75
4	62	66
5	144	-146
6	28	31
7	99	-109
8	12	10
9	67	62

-6,-8,L

0	6	-7
1	22	25
2	11	9
3	16	17

-1,-9,L

-10	16	21
-9	82	86
-8	59	52
-7	57	42
-6	69	-76
-5	82	-72
-4	126	-123
-3	222	-223
-2	131	-116
-1	183	-179
0	172	167
1	257	236
2	248	227
3	79	77
4	62	-65
5	220	225
6	162	-167
7	79	-79
8	27	-29
9	105	-134
10	72	67

-3,-9,L

-8	110	110
-7	10	2
-6	4	5
-5	14	8
-4	146	-147
-3	201	-201
-2	100	-102
-1	16	18
0	65	66
1	35	24
2	87	84
3	198	191
4	7	-12
5	18	-6
6	33	34
7	145	-138
8	29	-27
9	38	32

-5,-9,L

-4	42	43
-3	59	-58
-2	21	-20
-1	74	73
0	99	-102
1	62	59
2	52	-57
3	24	22
4	101	100
5	116	-123
6	44	48

0,-10,L

0	140	-132
1	454	440
2	36	33
3	10	-16
4	104	95
5	89	81
6	44	-57
7	103	-87
8	65	-64
9	20	12
10	27	30

-2,-10,L

-8	15	-15
-7	52	-52
-6	8	6
-5	72	82
-4	8	7
-3	119	-141
-2	59	55
-1	44	59
0	199	186
1	74	-75
2	18	13
3	13	-16
4	282	-284
5	264	268
6	74	-75
7	136	-101
8	100	105
9	21	-12

-4,-10,L

-6	179	-174
-5	129	130
-4	22	20
-3	26	-19
-2	251	254
-1	45	39
0	143	147
1	184	-186
2	170	-173
3	178	184
4	120	-126
5	66	-65
6	10	7
7	47	52

-1,-11,L

-9	36	-34
-8	99	-106
-7	46	-54
-6	9	-3
-5	24	4
-4	63	79
-3	129	117
-2	24	-15
-1	136	134
0	24	-26
1	262	256
2	198	196
3	529	-544
4	31	-34
5	5	-2
6	79	-79
7	41	42
8	67	-59
9	215	221

-3,-11,L

-7	265	-259
-6	89	-84
-5	53	56
-4	52	-52
-3	28	22
-2	59	59
-1	296	305
0	173	175
1	265	-266
2	71	-69
3	7	8
4	98	-89
5	36	34
6	30	31
7	41	-33
8	16	12

-5,-11,L

-1	66	-74
0	9	-4
1	15	-14
2	48	-45
3	162	170
4	35	35

0,-12,L

0	89	-86
1	329	327
2	91	92
3	83	-88
4	42	-32
5	49	-60
6	12	-17
7	74	-65
8	29	-28

-2,-12,L

-7	26	-28
-6	49	56
-5	14	23
-4	33	-37
-3	55	-59
-2	154	-163
-1	198	206

-2,-12,L

0	19	6
1	128	-131
2	118	122
3	267	-265
4	39	38
5	151	155
6	28	33
7	58	57
8	75	-70

-4,-12,L

-4	18	13
-3	58	63
-2	127	-131
-1	24	-24
0	49	-50
1	250	-257
2	9	8
3	131	129
4	155	169
5	57	-59

-1,-13,L

-7	121	123
-6	89	90
-5	35	39
-4	88	91
-3	162	-173
-2	16	-24
-1	60	-63
0	192	-198
1	202	202
2	92	-95
3	53	-51
4	17	-19
5	9	12
6	167	174
7	53	-49
8	82	87

-3,-13,L

-5	38	40
-4	93	86
-3	13	11
-2	31	-30

-1	44	45
0	69	-67
1	135	-137
2	89	-97
3	63	68
4	76	77
5	66	64
6	43	47

0,-14,L

0	27	27
1	7	-6
2	5	-3
3	20	21
4	13	-8
5	24	-25
6	41	-38
7	34	36

-2,-14,L

-5	90	-97
-4	25	-25
-3	46	-45

-2	27	28
-1	67	74
0	13	10
1	83	90
2	65	-67
3	33	37
4	22	15
5	23	-22
6	57	53

-1,-15,L

-5	12	-12
-4	43	-47
-3	37	-39
-2	61	-58
-1	5	-4
0	176	186
1	99	-99
2	50	52
3	107	111
4	13	-11
5	63	66

-3,-15,L

-1	111	-119
0	28	29
1	59	60
2	28	29

0,-16,L

0	14	-13
1	116	-124
2	106	-112
3	20	16
4	217	225

-2,-16,L

-1	71	-81
0	90	95
1	60	-63
2	13	-11

Kalium - Salz der Trans - Cyclohexandicarbonsäure (1,4)

Messungen zur Gitterkonstantenbestimmung

H 0 0 bis zur 10. Ordnung

Reflex	Θ	sin Θ	d	p	$v \cdot 10^4$	$p \cdot vv \cdot 10^8$
Kristall 3						
2 0 0	8,59	0,1493	10,3181	2	430	369800
$\bar{2}$ 0 0	8,60	0,1495	10,3043	2	292	170528
3 0 0	13,00	0,2250	10,2699	3	- 52	8112
$\bar{3}$ 0 0	12,99	0,2248	10,2791	3	40	4800
5 0 0	22,02	0,3749	10,2725	5	- 26	3380
7 0 0	31,65	0,5248	10,2739	7	- 12	1008
8 0 0	36,84	0,5997	10,2748	8	- 3	72
9 0 0	$42,43_I$	0,6747	10,2744	9	- 7	441
9 0 0	$42,56_{II}$	0,6764	10,2740	9	- 11	1089
10 0 0	$48,57_I$	0,7498	10,2725	10	- 26	6760
10 0 0	$48,74_{II}$	0,7518	10,2705	10	- 46	21160
Kristall 2						
2 0 0	8,60	0,1495	10,3043	2	292	170528
$\bar{2}$ 0 0	8,62	0,1498	10,2837	2	86	14792
$\bar{3}$ 0 0	13,01	0,2252	10,2608	3	-143	61347
$\bar{4}$ 0 0	17,46	0,3001	10,2664	4	- 87	30276
$\bar{5}$ 0 0	22,00	0,3746	10,2808	5	57	16245
7 0 0	31,69	0,5254	10,2620	7	-131	120127
8 0 0	36,85	0,5997	10,2748	8	- 3	72
9 0 0	$42,54_{II}$	0,6761	10,2785	9	34	10404
9 0 0	$42,42_I$	0,6746	10,2758	9	7	441
10 0 0	$48,55_I$	0,7496	10,2750	10	- 1	10
10 0 0	$48,71_{II}$	0,7514	10,2760	10	9	1810

$\bar{d}$ = 226,1221

$\bar{d}$ = 10,2782

$\bar{pd}$ = 1407,6947

$\bar{p}$ = 10,2751

[pvv] = $1012202 \cdot 10^{-8}$

σ(dp) = $\pm$ 0,0019

a = 0,09732 A^{-1}

I ⟍ ⟋ $K\alpha_{II}^{I}$ Aufspaltung in

Kalium - Salz der Trans - Cyclohexandicarbonsäure (1,4)

Messungen zur Gitterkonstantenbestimmung

O K O bis zur 10. Ordnung

Reflex			θ	sin θ	d	p	$v \cdot 10^4$	$p \cdot vv \cdot 10^8$
Kristall 3								
0	$\bar{2}$	0	8,45	0,1470	10,4795	2	105	22050
0	2	0	8,44	0,1468	10,4938	2	248	123008
0	$\bar{3}$	0	12,74	0,2206	10,4748	3	58	10092
0	$\bar{4}$	0	17,10	0,2940	10,4794	4	104	43264
0	4	0	17,10	0,2940	10,4794	4	104	43264
0	3	0	12,74	0,2204	10,4843	3	153	70227
0	5	0	21,58	0,3678	10,4710	5	20	2000
0	6	0	26,22	0,4418	10,4604	6	- 86	44376
0	$\bar{6}$	0	26,22	0,4418	10,4604	6	- 86	44376
0	$\bar{5}$	0	21,60	0,3681	10,4625	5	- 65	21125
0	$\bar{7}$	0	31,01	0,5152	10,4654	7	- 36	9072
0	7	0	30,99	0,5149	10,4713	7	23	3703
0	10	0	47,38	0,7359	10,4665	10	- 25	6250
Kristall 2								
0	$\bar{2}$	0	8,43	0,1466	10,5081	2	391	305762
0	2	0	8,45	0,1470	10,4795	2	105	22050
0	$\bar{3}$	0	12,74	0,2204	10,4843	3	153	70227
0	3	0	12,76	0,2208	10,4654	3	- 36	3888
0	$\bar{4}$	0	17,11	0,2942	10,4724	4	34	4624
0	4	0	17,12	0,2943	10,4688	4	- 2	16
0	5	0	21,60	0,3681	10,4625	5	- 65	21125
0	6	0	26,22	0,4419	10,4580	6	-110	72600
0	$\bar{6}$	0	26,21	0,4417	10,4628	6	- 62	23064
0	7	0	31,02	0,5153	10,4633	7	- 57	22743
0	$\bar{7}$	0	31,01	0,5152	10,4654	7	- 36	9072
0	8	0	36,04	0,5884	10,4724	8	- 34	9248
0	9	0	41,46	0,6621	10,4697	9	- 7	441
0	10	0	$47,38_{I}$	0,7358	10,4680	10	- 10	1000
0	10	0	$47,53_{II}$	0,7377	10,4665	10	- 25	6250

$\sum d$ = 293,2176

$\bar{d}$ = 10,4719

$\sum pd$ = 1570,3521

$\bar{dp}$ = 10,4690

[pvv] = $1014917 \cdot 10^{-8}$

$G(dp) = \pm 0{,}00160$

$b^* = 0{,}09552\ Å^{-1}$

I / II Aufspaltung in $K\alpha_{II}^{I}$

Kalium - Salz der Trans - Cyclohexandicarbonsäure (1,4)

Messungen zur Gitterkonstantenbestimmung

0 0 L bis zur 7. Ordnung

Reflex	Θ	sinΘ	d	p	$v \cdot 10^4$	$p \cdot vv \cdot 10^8$
Kristall 1						
0 0 2	14,52	0,2507	6,1447	2	115	26450
0 0 $\bar{2}$	14,54	0,2511	6,1350	2	18	648
0 0 3	22,12	0,3765	6,1374	3	42	5292
0 0 $\bar{3}$	22,14	0,3768	6,1325	3	- 7	147
0 0 4	30,18	0,5027	6,1288	4	- 44	7744
0 0 $\bar{4}$	30,18	0,5027	6,1288	4	- 44	7744
0 0 5	38,92	0,6283	6,1295	5	- 37	6845
0 0 6						
0 0 7	nicht beobachtet					
Kristall 2						
0 0 $\bar{2}$	14,53	0,2509	6,1398	2	66	8712
0 0 2	14,53	0,2509	6,1398	2	66	8712
0 0 3	22,12	0,3765	6,1374	3	42	5292
0 0 $\bar{3}$	22,14	0,3768	6,1325	3	- 7	147
0 0 $\bar{4}$	30,18	0,5027	6,1288	4	- 44	7744

$\sum d$ = 73,6150

$\bar{d}$ = 6,1345

$\sum pd$ = 226,9311

$\overline{dp}$ = 6,1332

$[pvv] = 85477 \cdot 10^{-8}$

$\sigma(dp) = \pm 0,00145$

$c^* = 0,16305\ A^{-1}$

Kalium - Salz der Trans - Cyclohexandicarbonsäure (1,4)

Messungen zur Gitterkonstantenbestimmung

Winkel zwischen b^* und c^* : α^*

b^*	$\bar{\Phi}$	$v \cdot 10^3$	$vv \cdot 10^6$
0 4 0	180,18	- 3	9
0 3 0	180,19	2	4
0 2 0	180,18	- 3	9
0 1 0	180,19	2	4
0 1 0	0,18	- 3	9
0 2 0	0,18	- 3	9
0 4 0	0,20	7	49
0 6 0	0,18	- 3	9

$\bar{\Phi} = 0,19$ $\quad [vv] = 102 \cdot 10^{-6}$

$\sigma_1 \approx 1,5 \cdot 10^{-3}$

c^*	$\bar{\Phi}$	$v \cdot 10^3$	$vv \cdot 10^6$
0 0 1	82,72	- 1	1
0 0 2	82,72	4	16
0 0 3	82,72	4	16
0 0 3	262,71	- 6	36
0 0 2	262,72	- 1	1

$\bar{\Phi} = 82,72$ $\quad [vv] = 70 \cdot 10^{-6}$

$\sigma_2 \approx 2 \cdot 10^{-3}$

$\alpha^* = 82,528^\circ$ oder $97,472^\circ$

$\sigma(\alpha^*) \approx 3 \cdot 10^{-3}$

Kaliumsalz der Trans - Cyclohexandicarbonsäure (1,4)

Messungen zur Gitterkonstantenbestimmung

Winkel zwischen a^* und c^* : β^*

a^*	Φ	$v \cdot 10^3$	$vv \cdot 10^6$
2 0 0	0,29	- 5	25
1 0 0	0,29	- 5	25
1 0 0	180,30	5	25
2 0 0	180,30	5	25
3 0 0	180,29	- 5	25
4 0 0	180,29	- 5	25
5 0 0	180,30	5	25

$\bar{\Phi} = 0,29$ $\quad [vv] = 175 \cdot 10^{-6}$

$\sigma_1 \approx 2 \cdot 10^{-3}$

c^*	Φ	$v \cdot 10^3$	$vv \cdot 10^6$
0 0 2	280,15	10	100
0 0 2	100,15	10	100
0 0 1	100,14	0	0
0 0 3	100,15	10	100
0 0 3	280,13	- 10	100
0 0 4	280,13	- 10	100

$\bar{\Phi} = 100,14$ $\quad [vv] = 500 \cdot 10^{-6}$

$\sigma_2 \approx 4 \cdot 10^{-3}$

$\beta^* = 99,845^\circ$ oder $80,155^\circ$

$\sigma(\beta^*) \approx 1 \cdot 10^{-2}$

Kaliumsalz der Trans - Cyclohexandicarbonsäure (1,4)

Messungen zur Gitterkonstantenbestimmung

Winkel zwischen a^* und b^* : γ^*

a^*	$\bar{\Phi}$	$v \cdot 10^3$	$vv \cdot 10^6$
1 0 0	0,18	- 5	25
2 0 0	0,18	- 5	25
3 0 0	0,19	5	25
3 0 0	180,19	5	25
4 0 0	180,19	5	25
5 0 0	0,18	- 5	25
6 0 0	nicht beobachtet		

$\bar{\Phi} = 0,18$ $\quad [vv] = 150 \cdot 10^{-6}$

$\sigma_1 \approx 2,5 \cdot 10^{-3}$

b^*	$\bar{\Phi}$	$v \cdot 10^3$	$vv \cdot 10^6$
0 2 0	271,39	- 10	100
0 2 0	91,40	0	0
0 1 0	271,41	10	100
0 3 0	271,38	- 20	400
0 4 0	271,38	- 20	400
0 4 0	91,39	- 10	100
0 3 0	91,40	0	0
0 5 0	91,41	10	100
0 6 0	91,41	10	100
0 6 0	271,41	10	100
0 5 0	271,41	10	100
0 7 0	271,40	0	0
0 7 0	91,41	10	100

$\bar{\Phi} = 91,40$ $\quad [vv] = 1600 \cdot 10^{-6}$

$\sigma_2 \approx 3,3 \cdot 10^{-3}$

$\gamma^* = 91,213^\circ$ oder $88,787^\circ$

$\sigma(\gamma^*) \approx 4 \cdot 10^{-3}$

Kalium-Salz der Trans-Cyclohexandicarbonsäure (1,4)

Liste der endgültigen Atomparameter (in Klammern die Standardabweichungen bezogen auf die letzte ausgedruckte Stelle)

ATOM	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
K	0.1049(1)	0.4368(1)	0.2338(1)	0.0064(1)	0.0063(1)	0.0090(10)	0.0017(1)	0.0021(1)	0.0026(1)
O 1	0.8427(3)	0.3899(3)	0.0527(4)	0.0059(3)	0.0098(3)	0.0123(12)	0.0018(2)	0.0019(3)	0.0034(4)
O 2	0.7705(3)	0.3543(4)	0.3524(4)	0.0073(3)	0.0170(5)	0.0127(12)	0.0038(3)	0.0014(4)	0.0087(5)
O 5	-.0043(3)	0.6554(2)	0.4383(4)	0.0079(3)	0.0061(3)	0.0103(12)	0.0019(2)	-.0012(3)	0.0034(3)
O 6	0.8550(3)	0.7031(3)	0.1526(4)	0.0113(4)	0.0061(3)	0.0095(12)	0.0014(2)	-.0054(4)	0.0010(3)
O 9	0.3264(4)	0.1472(3)	0.0083(5)	0.0140(4)	0.0117(4)	0.0116(13)	0.0066(3)	-.0017(5)	0.0024(4)
O 10	0.2929(3)	0.2542(3)	0.3223(5)	0.0122(4)	0.0111(4)	0.0156(13)	0.0068(3)	0.0017(4)	0.0041(4)
C 1	0.6119(4)	0.4136(4)	0.0630(6)	0.0055(4)	0.0083(4)	0.0099(9)	0.0015(3)	0.0006(4)	0.0034(5)
C 2	0.4022(4)	0.5220(5)	0.1424(6)	0.0062(4)	0.0126(6)	0.0086(9)	0.0031(4)	0.0023(5)	0.0045(6)
C 3	0.5452(4)	0.4950(5)	0.2336(6)	0.0070(4)	0.0140(6)	0.0067(9)	0.0037(4)	0.0016(5)	0.0038(6)
C 7	0.7540(4)	0.3858(4)	0.1527(5)	0.0062(4)	0.0074(4)	0.0091(8)	0.0014(3)	0.0004(4)	0.0019(4)
C 9	0.9343(4)	0.8775(3)	0.4176(5)	0.0082(4)	0.0055(3)	0.0043(8)	0.0010(3)	0.0011(4)	0.0011(4)
C 10	-.0034(6)	0.9501(4)	0.2720(6)	0.0179(7)	0.0064(4)	0.0054(9)	-.0031(4)	0.0056(6)	-.0006(5)
C 11	-.0030(6)	0.0925(4)	0.3476(6)	0.0200(8)	0.0064(4)	0.0046(9)	-.0025(5)	0.0003(7)	0.0028(5)
C 15	0.9284(4)	0.7363(3)	0.3332(5)	0.0071(4)	0.0057(3)	0.0061(8)	0.0013(3)	0.0005(4)	0.0025(4)
C 17	0.4522(4)	0.0817(4)	0.3267(6)	0.0077(4)	0.0082(4)	0.0105(9)	0.0032(3)	0.0012(5)	0.0034(5)
C 18	0.4899(5)	0.8610(5)	0.4416(7)	0.0114(6)	0.0067(4)	0.0195(12)	0.0022(4)	-.0047(7)	0.0022(6)
C 19	0.3913(5)	0.9537(4)	0.3300(7)	0.0096(5)	0.0075(4)	0.0219(13)	0.0021(4)	-.0041(6)	0.0029(6)
C 23	0.3496(4)	0.1709(4)	0.2232(6)	0.0080(4)	0.0075(4)	0.0130(10)	0.0025(3)	0.0011(5)	0.0041(5)

Kalium-Salz der Trans-Cyclohexandicarbonsäure (1,4)

Liste der endgültigen Atomparameter (Fortsetzung)

ATOM	x	y	z	B(Å^2)
H 10	0.846(4)	0.339(4)	0.398(7)	1.9(10)
H 20	0.729(8)	0.790(8)	0.089(14)	10.9(26)
H 12	0.439(4)	0.676(4)	-.027(7)	1.6(10)
H 21	0.551(5)	0.441(5)	0.363(7)	2.2(10)
H 22	0.594(5)	0.582(5)	0.260(8)	2.2(11)
H 31	0.359(4)	0.577(4)	0.236(7)	1.4(9)
H 32	0.347(4)	0.438(4)	0.100(7)	2.0(10)
H 41	0.960(5)	0.927(5)	0.102(8)	2.6(11)
H 42	0.093(5)	0.905(5)	0.259(9)	3.8(13)
H 52	0.843(4)	0.914(4)	0.405(7)	1.2(9)
H 61	0.021(5)	0.140(5)	0.266(9)	3.9(13)
H 62	0.898(5)	0.129(5)	0.347(9)	3.7(13)
H 71	0.359(5)	0.913(5)	0.164(8)	3.0(12)
H 72	0.316(5)	0.965(5)	0.403(8)	2.8(12)
H 82	0.524(4)	0.063(4)	0.237(7)	0.8(8)
H 91	0.446(5)	0.779(5)	0.431(9)	3.9(13)
H 92	0.568(5)	0.842(5)	0.327(9)	3.5(13)

(+,−)-Trans-Cyclohexandicarbonsäure (1,2). Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren. Reihenf. L, $10F_o$, $10F_c$

0,0,L

2	420	-412
4	562	-563
6	518	-481
8	134	142
10	37	36
12	22	-21

-2,0,L

-10	333	349
-8	202	-203
-6	263	-254
-4	406	-383
-2	696	692
-0	38	40
2	201	192
4	419	392
6	498	-478
8	66	-72
10	71	-72
12	198	213

-4,0,L

-8	62	-63
-6	215	233
-4	118	-134
-2	88	-80
-0	184	-161
2	462	466
4	246	-261
6	15	-7
8	4	-18
10	57	70

-6,0,L

-4	100	109
-2	68	83
-0	38	27
2	185	-196
4	83	-82
6	153	162

-1,-1,L

-11	22	18
-10	104	107
-9	89	-89
-8	4	1
-7	41	-32
-6	109	-107
-5	233	223
-4	14	10
-3	292	283
-2	408	402
-1	414	-398
0	561	575
1	479	-479
2	1076	1233
3	107	-90
4	326	310
5	337	315
6	22	21
7	50	48
8	105	111
9	45	-41
10	150	-159
11	14	-15
12	72	72

-3,-1,L

-10	60	61
-9	115	-121
-8	305	-305
-7	97	93
-6	108	116
-5	344	336
-4	66	57
-3	124	130
-2	446	405
-1	250	-230
0	444	-403
1	472	-446
2	191	171
3	105	-98
4	115	-119
5	70	75
6	205	-179
7	155	156
8	102	77
9	78	70
10	31	41
11	11	-16

-5,-1,L

-7	25	-31
-6	53	-59
-5	100	105
-4	91	-98
-3	175	186
-2	67	82
-1	30	33
0	170	159
1	233	-237
2	81	78
3	209	-209
4	301	-302
5	57	55
6	106	99
7	166	167
8	33	-27
9	24	26

0,-2,L

0	32	-32
1	436	-448
2	618	-664
3	835	-900
4	304	297
5	69	-65
6	308	308
7	249	236
8	47	50
9	124	132
10	128	-130
11	65	-68
12	50	-56

-2,-2,L

-11	14	13
-10	44	42
-9	155	-148
-8	38	-44
-7	137	-132
-6	188	185
-5	66	53
-4	144	140
-3	335	323
-2	63	57
-1	330	299
0	642	-609
1	71	-59
2	248	-225
3	204	-194
4	341	313
5	190	-178
6	6	10
7	73	-59
8	69	60
9	74	70
10	49	-57
11	116	116
12	10	9

-4,-2,L

-9	63	6[illegible]
-8	2[illegible]	-[illegible]
-7	16	15
-6	111	130
-5	66	-61
-4	40	-47
-3	97	-97
-2	49	-45
-1	105	107
0	109	-107
1	135	133
2	127	113
3	19	-17
4	99	-97
5	145	-142
6	95	92
7	42	30
8	35	23
9	48	45
10	52	-42

-6,-2,L

-4	17	-21
-3	12	-14
-2	45	-49
-1	60	-66
0	14	8
1	61	-62
2	27	29
3	17	21
4	53	57
5	116	115
6	33	30
7	3[illegible]	2

-1,-3,L

-11	63	61
-10	32	-25
-9	8	-5
-8	108	113
-7	122	117
-6	108	106
-5	94	-81
-4	204	-195
-3	289	-263
-2	207	-205
-1	49	-55
0	115	-104
1	210	187
2	359	362
3	247	234
4	263	250
5	27	38
6	36	-33
7	19	-16
8	174	-172
9	101	-94
10	40	34
11	22	-19
12	46	42

-3,-3,L

-10	54	49
-9	56	54
-8	180	190
-7	71	69
-6	112	121
-5	102	-104
-4	146	-137
-3	50	-52
-2	487	-474
-1	51	-45
0	122	-119
1	131	118
2	261	246
3	151	147
4	242	233
5	61	-47
6	41	30
7	57	-51
8	19	4
9	43	-45
10	75	-80
11	77	75

-5,-3,L

-7	32	-33
-6	108	114
-5	5	-4
-4	3	11
-3	52	-52
-2	154	-160
-1	19	15
0	191	-202
1	112	114
2	39	-42
3	38	-41
4	212	212
5	19	-24
6	155	156
7	26	-32
8	70	-66
9	24	29

0,-4,L

0	531	-541
1	462	462
2	264	245
3	1032	1077
4	145	-99
5	112	-105
6	236	224
7	213	-210
8	55	-49
9	45	-46
10	38	-31
11	51	-50
12	37	35

-2,-4,L

-11	7	1
-10	83	-82
-9	83	84
-8	68	66
-7	270	274
-6	73	-71
-5	301	-285
-4	214	199
-3	250	-249
-2	87	42
-1	199	-175
0	36	43
1	89	89
2	114	-99
3	306	297
4	213	-199
5	144	140
6	56	9
7	81	77
8	23	22
9	254	-254
10	160	158
11	7	5

-4,-4,L

-8	55	-49
-7	74	-76
-6	122	-122
-5	18	14
-4	77	78
-3	127	127
-2	71	71
-1	207	-209
0	235	236
1	41	42
2	216	-212
3	53	59
4	93	-90
5	89	98
6	21	-30
7	105	-114
8	109	118
9	24	-22
10	39	-33

-6,-4,L

-3	87	-85
-2	81	78
-1	125	126
0	12	-3
1	103	106
2	34	11
3	86	-83
4	40	33
5	47	-55
6	57	-52

-1,-5,L

-11	13	13
-10	37	-41
-9	141	-145
-8	16	17
-7	102	102
-6	210	-211
-5	129	-123
-4	169	-159
-3	265	-247
-2	586	562
-1	745	724
0	54	61
1	141	139
2	55	53
3	182	-186
4	359	-333
5	542	-506
6	94	93
7	314	318
8	154	-156
9	32	34
10	81	88
11	24	-23

-3,-5,L

-9	54	58
-8	57	-61
-7	95	-90
-6	258	-265
-5	422	-423
-4	242	247
-3	359	351
-2	39	37
-1	78	80
0	327	312
1	134	123
2	155	-137
3	66	-67
4	189	-172
5	52	51
6	119	-127
7	57	-62
8	42	47
9	146	-145
10	111	109
11	99	92

-5,-5,L

H,-7,1

-1	20	20
0	38	43
1	133	131
2	61	-60
3	47	47
4	156	-160
5	73	-71
6	77	82
7	21	15
8	126	134
9	122	124
10	75	-67

H,-6,1

-11	89	-78
-10	110	-98
-9	12	-14
-8	21	-20
-7	33	26
-6	61	53
-5	136	-127
-4	10	-13
-3	130	-131
-2	185	-190
-1	179	-176
0	59	-57
1	106	-105
2	110	-102
3	50	44
4	57	59
5	125	125
6	83	-83
7	108	-103
8	187	-188
9	127	-122
10	98	-92

H,-5,1

-11	65	61
-10	50	50
-9	21	24
-8	48	-43
-7	40	35
-6	81	-87
-5	242	-245
-4	46	41
-3	15	-13
-2	166	177
-1	301	307
0	262	264
1	13	6
2	107	102
3	160	-164
4	141	-148
5	168	-170
6	57	54
7	29	25
8	114	117
9	61	60
10	59	61
11	62	64

H,-4,1

-12	9*	-3
-11	38	-35
-10	10*	-9
-9	48	-49
-8	70	-71
-7	32	-36
-6	27	27
-5	250	250
-4	504	510
-3	192	-183
-2	115	107
-1	121	-122
0	423	-429
1	338	-348
2	291	281
3	122	120
4	317	317
5	135	135
6	12	13
7	10*	1
8	57	-62
9	12	1
10	70	-68
11	53	-53

H,-3,1

-12	28	-28
-11	10*	6
-10	78	-78
-9	49	52
-8	132	128
-7	52	46
-6	128	-134
-5	224	-231
-4	380	-378
-3	492	-503
-2	47	50
-1	84	88
0	227	232
1	513	520
2	240	226
3	698	-679
4	16	-8
5	280	-266
6	142	-140
7	135	-128
8	57	-50
9	28	22
10	20	18
11	62	58

H,-2,1

-12	21	25
-11	33	31
-10	11	8
-9	126	-116
-8	167	-166
-7	134	-135
-6	120	122
-5	204	201
-4	114	115
-3	512	536
-2	668	731
-1	190	-179
0	169	-179
1	139	-138
2	353	-356
3	92	-92
4	101	105
5	56	53
6	135	137
7	275	272
8	41	38
9	20	15
10	50	-57
11	15	-10

H,-1,1

-12	85	-78
-11	59	-55
-10	59	-55
-9	236	233
-8	133	128
-7	112	119
-6	88	96
-5	46	48
-4	47	-50
-3	127	119
-2	726	-776
-1	44	42
0	189	-189
1	136	-137
2	124	-126
3	329	332
4	450	441
5	282	-268
6	109	-102
7	166	-159
8	98	-100
9	92	82
10	81	82
11	108	100
12	49	45

H,0,1

-12	106	99
-11	85	79
-10	12	-14
-9	126	-129
-8	74	-73
-7	99	-92
-6	116	-114
-5	180	-184
-4	200	-190
-3	164	181
-2	666	-697
-1	113	-126
0	78	-69
1	298	-300
2	171	-157
3	364	-359
4	627	-626
5	139	132
6	170	163
7	177	170
8	86	79
9	42	42
10	48	-52
11	130	-122
12	82	-80

H,1,1

-12	41	-37
-11	68	-66
-10	16	12
-9	122	120
-8	85	-83
-7	144	143
-6	166	168
-5	66	67
-4	170	-170
-3	176	-178
-2	318	-322
-1	359	353
0	616	-652
1	98	95
2	546	557
3	380	376
4	349	343
5	40	45
6	62	57
7	138	-133
8	44	-46
9	104	-93
10	25	-19
11	40	32
12	58	51

H,2,1

-12	10	12
-11	29	25
-10	106	105
-9	11*	-5
-8	99	103
-7	219	-214
-6	250	-247
-5	310	-301
-4	13	-14
-3	236	227
-2	35	25
-1	509	523
0	417	431
1	174	-165
2	217	-214
3	424	-420
4	32	-36
5	59	63
6	206	-205
7	50	49
8	54	50
9	32	21
10	77	71
11	34	-33

H,3,1

-12	9*	4
-11	16	-22
-10	74	-72
-9	265	-265
-8	117	-111
-7	128	124
-6	67	64
-5	189	183
-4	250	245
-3	110	-102
-2	284	-285
-1	599	-604
0	455	-463
1	79	76
2	196	181
3	89	83
4	19	-1
5	54	-56
6	117	108
7	63	-65
8	41	-33
9	96	-89
10	33	-33
11	67	-60

H,4,1

-11	67	66
-10	102	104
-9	99	99
-8	286	288
-7	179	-182
-6	40	34
-5	96	-92
-4	216	-214
-3	203	-193
-2	311	303
-1	596	600
0	421	435
1	174	157
2	287	274
3	93	90
4	43	-37
5	49	-43
6	115	-111
7	94	92
8	13	3
9	78	68
10	73	67
11	19	22

H,5,1

-11	48	-43
-10	114	-112
-9	89	-89
-8	34	-34
-7	103	-101
-6	14	9
-5	195	201
-4	114	114
-3	286	282
-2	254	235
-1	66	-63
0	115	93
1	17	3
2	273	-264
3	58	-52
4	39	30
5	256	239
6	79	79
7	27	-27
8	13	15
9	81	-75
10	62	-62
11	24	-26

H,6,1

-10	28	27
-9	50	55
-8	11*	7
-7	13	17
-6	207	198
-5	105	-99
-4	69	-63
-3	103	97
-2	66	-65
-1	148	-144
0	25	15
1	172	169
2	234	218
3	139	133
4	91	-86
5	122	-108
6	195	-181
7	11*	1
8	54	-51
9	93	82
10	82	73

H,7,1

-10	36	31
-9	20	15
-8	39	-40
-7	78	73
-6	12	-4
-5	136	127
-4	148	141
-3	170	169
-2	94	91
-1	206	199
0	183	172
1	177	-157
2	155	-148
3	53	44
4	11*	-9
5	165	152
6	129	113
7	181	165
8	133	113
9	10*	8
10	9*	7

H,8,1

-9	18	18
-8	101	94
-7	171	158
-6	24	23
-5	13	5
-4	10*	-2
-3	175	-162
-2	146	-133
-1	100	-95
0	10*	3
1	101	86
2	136	126
3	79	79
4	76	67
5	78	74
6	17	13
7	44	-34
8	69	-57
9	9*	-1

H,9,1

-8	83	-75
-7	109	-102
-6	169	-156
-5	21	-24
-4	68	-57
-3	76	66
-2	192	177

H,9,1

-1	47	44
0	13	2
1	88	-72
2	11*	23
3	38	-26
4	34	-20
5	29	-23
6	10*	10
7	20	16
8	47	36

H,10,1

-7	81	75
-6	102	93
-5	127	114
-4	65	57
-3	54	-45
-2	44	-36
-1	133	-113
0	52	52
1	13	9
2	31	35
3	73	60
4	95	83
5	32	31
6	40	31
7	22	-21

H,11,1

-5	105	-96
-4	95	-82
-3	38	-30
-2	9*	13
-1	12	18
0	64	62
1	20	14
2	9*	5
3	72	-65
4	73	-63
5	61	-56

H,12,1

-3	10	11
-2	8*	10
-1	29	-29
0	71	-68
1	94	-86
2	28	-30
3	21	22

H,-12,2

-5	4*	-4
-4	6	10
-3	61	59
-2	77	75
-1	103	99
0	8	-8
1	17	-15
2	37	-37
3	31	-32

H,-11,2

-7	42	45
-6	46	41
-5	5*	11
-4	26	18
-3	46	-41
-2	90	-83
-1	48	-47
0	91	-85
1	5*	-5
2	8	4
3	47	50
4	134	129
5	75	73

H,-10,2

-8	5*	4
-7	45	-42

-6	69	-61
-5	17	-16
-4	65	-54
-3	21	25
-2	35	38
-1	23	22
0	122	117
1	84	82
2	56	52
3	36	-31
4	122	-115
5	43	-41
6	48	-46

H,-9,2

-9	5*	1
-8	5*	2
-7	23	26
-6	83	89
-5	102	109
-4	135	122
-3	32	36
-2	154	148
-1	15	5
0	47	47
1	25	-29
2	94	97
3	132	127
4	149	144
5	57	58
6	91	91
7	5	-1

H,-8,2

-10	19	20
-9	28	28
-8	82	74
-7	17	-15
-6	20	18
-5	43	-37
-4	110	-101
-3	74	72
-2	114	116
-1	90	89
0	311	303
1	23	19
2	18	17
3	162	-157
4	102	-102
5	69	-61
6	140	-143
7	65	-59
8	41	35

H,-7,2

-11	11	-10
-10	14	-8
-9	24	-21
-8	111	-104
-7	7	1
-6	81	71
-5	150	144
-4	288	276
-3	233	223
-2	103	95
-1	279	-273
0	74	-70
1	215	-209
2	34	-36
3	57	52
4	71	67
5	41	37
6	148	135
7	38	48
8	54	53
9	7	0

H,-6,2

-11	13	-11
-10	47	46

-9	86	81
-8	160	150
-7	209	193
-6	93	85
-5	20	-25
-4	116	-108
-3	77	-74
-2	171	-160
-1	227	219
0	299	292
1	81	84
2	288	278
3	195	193
4	17	17
5	41	-33
6	36	-39
7	22	29
8	12	-18
9	15	18
10	77	78

H,-5,2

-11	44	44
-10	26	23
-9	61	-62
-8	134	-125
-7	59	-52
-6	200	-189
-5	88	84
-4	54	56
-3	20	-21
-2	150	152
-1	109	117
0	33	-32
1	191	-182
2	252	-237
3	238	-222
4	236	-229
5	113	111
6	142	142
7	14	6
8	94	92
9	7	5
10	101	-101

H,-4,2

-12	54	-49
-11	78	-73
-10	13	-12
-9	31	31
-8	97	92
-7	80	74
-6	41	-33
-5	138	128
-4	97	-92
-3	25	-28
-2	213	-201
-1	255	-257
0	548	-546
1	192	198
2	163	173
3	225	214
4	202	192
5	67	67
6	141	-133
7	183	-179
8	76	-77
9	24	-18
10	61	59

H,-3,2

-12	59	58
-11	111	102
-10	54	50
-9	6	9
-8	34	-30
-7	14	7
-6	68	-67
-5	34	-30
-4	283	-269

-3	22	-20
-2	206	195
-1	25	12
0	287	310
1	180	198
2	271	-277
3	104	-114
4	116	-101
5	76	-73
6	89	85
7	177	170
8	214	222
9	9	-3
10	5*	-1
11	16	-14

H,-2,2

-12	5	-3
-11	93	-96
-10	38	-35
-9	95	-95
-8	43	-47
-5	53	51
-4	112	-106
-3	330	-321
-2	655	-622
-1	390	-377
0	268	-323
1	11	-20
2	203	-195
3	215	216
4	100	92
5	79	-72
6	36	37
7	175	-173
8	125	-126
9	172	-175
10	72	-77
11	78	-83

H,-1,2

-12	34	31
-11	15	11
-10	9	5
-9	106	102
-8	41	40
-7	131	-132
-6	276	-293
-5	444	-459
-4	130	-140
-3	14	-14
-2	460	446
-1	226	221
0	125	208
1	61	-65
2	79	-72
3	173	-163
4	182	-171
5	160	-160
6	67	-64
7	155	-151
8	19	-20
9	36	34
10	92	105
11	58	65

H,0,2

-12	38	35
-11	69	-70
-10	19	-18
-9	217	-218
-8	154	-156
-7	41	-44
-6	374	390
-5	280	286
-4	256	285
-3	130	158
-2	5	14
-1	142	-244
0	462	-436

1	43	-33
2	203	-194
3	14	4
4	24	-26
5	49	52
6	68	69
7	53	52
8	45	49
9	50	-49
10	55	-58
11	45	-48

H,1,2

-12	83	-80
-11	69	-62
-10	51	50
-9	175	172
-8	38	33
-7	85	75
-6	69	-74
-5	343	-352
-4	27	-27
-3	446	-506
-2	216	-262
-1	162	-195
0	108	136
1	129	132
2	282	-259
3	18	-19
4	175	-163
5	284	-273
6	204	-198
7	65	-63
8	43	-44
9	76	81
10	25	27
11	41	43

H,2,2

-12	37	35
-11	66	66
-10	36	-37
-9	178	-175
-8	38	33
-7	31	-29
-6	92	-89
-5	120	-122
-4	173	188
-3	320	344
-2	93	102
-1	339	360
0	213	-201
1	262	-246
2	409	-378
3	42	-45
4	35	-29
5	276	268
6	227	214
7	130	132
8	45	-46
9	6	-5
10	55	-59
11	28	-30

H,3,2

-12	64	-61
-11	18	18
-10	13	-12
-9	123	123
-8	25	-17
-7	143	146
-6	79	79
-5	241	247
-4	83	78
-3	374	-380
-2	55	50
-1	115	-119
0	164	-150
1	233	216

H,3,2

2	442	412
3	328	309
4	6	-6
5	73	-71
6	120	-117
7	102	-99
8	34	-33
9	75	80
10	5	3
11	72	82

H,4,2

-11	47	46
-10	57	-54
-9	63	64
-8	12	-4
-7	238	-237
-6	93	-87
-5	75	-83
-4	64	-57
-3	122	111
-2	28	26
-1	100	107
0	105	-108
1	61	-62
2	241	-234
3	332	-329
4	38	-34
5	16	12
6	13	-13
7	113	116
8	75	78
9	50	52
10	19	-21

H,5,2

-11	28	-29
-10	63	-59
-9	7	8
-8	19	-20
-7	272	269
-6	145	143
-5	12	12
-4	99	-90
-3	106	-110
-2	61	-61
-1	288	-295
0	103	86
1	105	96
2	166	165
3	83	76
4	229	228
5	113	114
6	104	102
7	8	-7
8	44	-47
9	70	-76
10	30	-32

H,6,2

-10	112	111
-9	101	99
-8	49	-41
-7	188	-182
-6	129	-120
-5	180	-176
-4	21	19
-3	72	62
-2	92	93
-1	264	252
0	91	86
1	14	12
2	103	107
3	9	-2
4	61	67
5	158	-166
6	31	-31
7	12	14
8	8	-2
9	43	44

H,7,2

-10	141	-141
-9	129	-122
-8	46	-41
-7	6*	1
-6	21	-13
-5	131	132
-4	75	68

H,-2,2

-7	73	-65
-6	22	19

H,7,2

-3	7	-11
-2	77	-75
-1	149	-155
0	25	-17
1	118	-126
2	6*	7
3	51	-59
4	48	53
5	7	5
6	6*	-2
7	40	-51
8	29	-40
9	39	-51

H,8,2

-9	50	54
-8	39	35
-7	35	27
-6	71	69
-5	80	-83
-4	104	-104
-3	17	-7
-2	18	20
-1	107	116
0	62	79
1	151	164
2	39	50
3	57	-69
4	58	-78
5	76	-95
6	8	6
7	10	10
8	13	19

H,9,2

-8	35	-38
-7	46	-42
-6	17	-13
-5	71	77
-4	59	62
-3	153	164
-2	9	4
-1	22	19
0	53	-67
1	159	-183
2	57	-73
3	12	12
4	42	53
5	61	78
6	16	21
7	20	31

H,10,2

-6	6	-4
-5	29	-33
-4	41	-44
-3	62	-67
-2	131	-137
-1	9	8
0	5*	-1
1	102	98
2	37	40
3	32	28
4	52	-45
5	31	-27
6	65	-61

H,11,2

-4	34	34
-3	92	89
-2	65	67
-1	80	81
0	20	-23
1	29	-27
2	8	-4
3	57	-47
4	29	-28

H,-12,3

-4	51	54
-3	15	-16
-2	8	7
-1	53	-56
0	34	-40
1	81	-85

H,-11,3

-6	9	7
-5	59	-59
-4	9	-6
-3	31	-36
-2	34	34
-1	60	64
0	88	95
1	90	91
2	45	47
3	30	-30
4	19	15

H,-10,3

-8	42	-46
-7	38	-42
-6	13	12
-5	105	105
-4	50	53
-3	101	111
-2	61	62
-1	26	-27
0	114	-117
1	126	-131
2	11	-6
3	52	-56
4	6*	-14
5	18	19

H,-9,3

-9	66	66
-8	44	44
-7	59	58
-6	29	37
-5	36	-37
-4	81	-85
-3	161	-168
-2	187	-189
-1	78	-80
0	53	-58
1	96	103
2	23	19
3	72	70
4	112	111
5	15	-15
6	104	-112
7	53	-57

H,-8,3

-10	26	28
-9	6*	-9
-8	32	-35
-7	43	-45
-6	65	-68
-5	79	-83
-4	90	-91
-3	186	194
-2	27	19
-1	180	184
0	126	132
1	73	71
2	30	-38
3	155	-161
4	10	8
5	54	55
6	119	117
7	139	144

H,-7,3

-10	10	-15
-9	16	-18
-8	42	-40
-7	31	34
-6	24	26
-5	65	59
-4	74	77
-3	50	-48
-2	87	-85
-1	63	-65
0	191	-189
1	72	-67
2	85	82
3	297	303
4	72	86
5	64	-72
6	35	-35
7	86	-93
8	124	-133

H,-6,3

-11	30	29
-10	12	8
-9	7*	4
-8	33	39
-7	92	-98
-6	104	-106
-5	113	-111
-4	99	-102
-3	9	0
-2	82	-85
-1	253	259
0	97	96
1	10	-11
2	34	-32
3	281	-295
4	98	-102
5	113	-132
6	63	-60
7	35	-38
8	70	71
9	105	111

H,-5,3

-11	30	-28
-10	19	-17
-9	102	-108
-8	7*	5
-7	43	44
-6	177	181
-5	165	178
-4	134	129
-3	73	70
-2	89	86
-1	225	-229
0	47	-51
1	85	76
2	99	92
3	78	77
4	14	-11
5	241	244
6	146	155
7	20	20
8	15	0
9	97	-102

H,-4,3

-12	35	-35
-11	10	22
-10	62	66
-9	101	110
-8	101	109
-7	62	-63
-6	53	-45
-5	229	-231
-4	109	-117
-3	63	62
-2	64	59
-1	361	350
0	94	89
1	47	-45
2	49	51
3	7	-5
4	56	53
5	221	-226
6	200	-211
7	64	-69
8	28	-23
9	14	8
10	49	56

H,-3,3

-12	27	31
-11	14	-10
-10	67	-67
-9	159	-167
-8	51	-46
-7	84	-82
-6	76	69
-5	216	214
-4	339	341
-3	144	143
-2	41	44
-1	141	-144
0	17	16
1	289	-289
2	219	-227
3	73	-77
4	172	-186
5	265	273
6	34	-41
7	90	94
8	32	32
9	12	-12
10	13	-9

H,-2,3

-12	37	-39
-11	11	1
-10	39	43
-9	146	155
-8	173	177
-7	188	192
-6	188	192
-5	141	136
-4	26	-14
-3	119	-124
-2	49	-50
-1	50	58
0	122	-116
1	474	476
2	425	442
3	139	141
4	16	-14
5	18	-19
6	36	-31
7	68	75
8	12	16
9	78	88
10	68	79

H,-1,3

-10	7*	51
-9	7*	33
-8	7*	-27
-7	91	-103
-6	69	-76
-5	102	-88

H,-1,3

-4	137	-141
-3	185	184
-2	430	423
-1	92	90
0	110	115
1	250	-251
2	406	-406
3	71	-67
4	57	71
5	272	281
6	24	-16
7	220	232
8	11	10
9	43	-45
10	45	-51

H,0,3

-12	54	-55
-11	28	-29
-10	26	-27
-9	11	-12
-8	35	-39
-7	140	149
-6	47	54
-5	137	129
-4	34	-34
-3	48	-50
-2	395	-398
-1	392	-393
0	222	215
1	281	269
2	239	245
3	350	342
4	204	198
5	54	-58
6	11	-9
7	128	-137
8	110	-114
9	25	-21
10	7	6

H,1,3

-12	41	40
-11	100	105
-10	59	69
-9	47	47
-8	8	-1
-7	37	-47
-6	177	-174
-5	88	-99
-4	177	169
-3	188	193
-2	333	333
-1	294	271
0	475	442
1	76	-70
2	221	200
3	82	81
4	196	-191
5	87	-87
6	55	68
7	98	104
8	89	98
9	107	111
10	51	55

H,2,3

-12	35	-35
-11	69	-71
-10	124	-132
-9	84	-86
-8	5*	-3
-7	114	116
-6	112	114
-5	193	184
-4	140	-120
-3	188	-178
-2	148	-144
-1	89	-82
0	42	-40
1	323	-311
2	62	52
3	82	-83
4	76	79
5	142	143
6	136	141
7	142	-148
8	12	-12
9	126	-134
10	91	-99

H,3,3

-11	5*	8
-10	116	116
-9	98	102
-8	39	-42
-7	112	-110
-6	201	-192
-4	82	-64
-4	82	-64
-3	127	-121
-2	142	128
-1	40	-39
0	105	101
1	104	103
2	143	125
3	101	-94
4	103	-98
5	103	-106
6	138	-132
7	79	-85
8	37	42
9	27	26
10	38	42

H,4,3

-11	22	-27
-10	79	-83
-9	126	-123
-8	83	-83
-7	27	33
-6	33	23
-5	128	125
-4	182	171
-3	262	250
-2	11	15
-1	49	-29
0	189	-171
1	133	-122
2	102	-94
3	35	-32
4	101	100
5	23	13
6	21	17
7	16	-11
8	14	15
9	64	-67

H,5,3

-10	42	42
-9	20	-15
-8	74	67
-7	109	110
-6	22	-31
-5	13	4
-4	210	-203
-3	323	-311
-2	121	-105
-1	58	-49
0	20	18
1	96	89
2	134	-136
3	121	-112
4	239	-228
5	161	-159
6	97	-88
7	39	-32
8	14	-17
9	16	14

H,6,3

-10	21	-24
-9	37	31
-8	47	-49
-7	124	-132
-6	99	-93
-5	49	54
-4	44	35
-3	139	139
-2	35	31
-1	23	-26
0	295	-285
1	166	-162
2	282	-269
3	60	-52
4	30	30
5	29	24
6	88	86
7	45	42
8	11	9

H,7,3

-9	17	18
-8	88	92
-7	98	102
-6	93	95
-5	15	-18
-4	137	-140
-3	65	-71
-2	121	-121
-1	170	-172
0	24	19
1	101	103
2	41	38
3	165	155
4	26	21
5	19	18
6	44	-45
7	64	-72
8	32	-37

H,8,3

-8	129	-133
-7	86	-94
-6	56	-53
-5	110	-119
-4	17	13
-3	8	4
-2	16	-17
-1	80	79
0	12	2
1	10	-1
2	90	-90
3	64	-71
4	107	-107
5	96	-96
6	39	37
7	10	13

H,9,3

-7	39	40
-6	50	44
-5	8	-4
-4	67	70
-3	52	-53
-2	55	-56
-1	29	-32
0	13	-18
1	74	-74
2	36	37
3	51	53
4	56	66
5	70	71

H,10,3

-5	92	-77
-4	17	13
-3	46	-43
-2	103	94
-1	72	70
0	29	25
1	82	85
2	30	38
3	19	-21
4	8*	-6

H,11,3

-1	42	-44
0	31	-44

H,-11,4

-5	85	-101
-4	112	-119
-3	9	-13
-2	26	29
-1	68	75
0	13	10
1	8	9
2	51	-56

H,-10,4

-7	38	-40
-6	13	13
-5	57	60
-4	38	35
-3	6*	-7
-2	34	-38
-1	75	-85
0	67	-76
1	49	-60
2	5*	8
3	66	71
4	85	96

H,-9,4

-8	19	23
-7	10	4
-6	56	-59
-5	103	-116
-4	7	3
-3	6*	-11
-2	19	18
-1	35	38
0	58	57
1	100	115
2	67	-72
3	75	-82
4	73	-79
5	102	-118

H,-8,4

-9	93	-100
-8	53	-61
-7	28	-23
-6	67	74
-5	41	45
-4	20	21
-3	72	-74
-2	26	-37
-1	115	-131
0	178	-197
1	174	-194
2	111	-127
3	71	-82
4	57	-60
5	17	-14
6	115	130

H,-7,4

-10	48	56
-9	80	88
-8	78	88
-7	6*	8
-6	62	-64
-5	48	-54
-4	60	-63
-3	163	-181
-2	21	-27
-1	6*	-13
0	36	33
1	130	140
2	37	-48
3	169	187
4	34	32
5	28	-27
6	85	-88
7	85	-91

H,-6,4

-10	42	-50
-9	43	-44
-8	56	-63
-7	57	-61
-6	20	23
-5	51	-56
-4	96	103
-3	220	228
-2	115	115
-1	39	-39
0	34	-42
1	27	-27
2	118	-118
3	111	-108
4	9	-9
5	102	108
6	103	106
7	69	73
8	45	-43

H,-5,4

-11	52	-59
-10	6*	6
-9	6*	1
-8	12	-5
-7	98	103
-6	105	114
-5	52	57
-4	95	-109
-3	230	-249
-2	243	-257
-1	132	-136
0	25	-15
1	27	23
2	98	94
3	271	276
4	155	-167
5	87	-93
6	78	-84
7	16	-19
8	13	-13

H,-4,4

-11	78	90
-10	8	-7
-9	118	127
-8	6*	-7
-7	58	-69
-6	161	-178
-5	147	-164
-4	147	158
-3	61	64
-2	129	137
-1	381	389
0	117	113
1	82	-86
2	48	-48
3	185	-195
4	147	159
5	124	130
6	102	105
7	72	75
8	60	62
9	121	123

H,-3,4

-11	34	-41
-10	34	-42
-9	80	-93

H,-3,4

-8	7	4
-7	104	110
-6	95	100
-5	138	142
-4	19	-31
-3	32	-32
-2	37	39
-1	180	-175
0	147	-149
1	168	164
2	373	370
3	71	64
4	128	131
5	187	185
6	12	-16
7	81	-90
8	103	-113
9	136	-145

H,-2,4

-11	43	48
-10	31	32
-9	85	99
-8	124	-138
-7	125	-145
-5	97	-105
-4	48	-46
-3	90	-99
-2	243	244
-1	146	138
0	117	122
1	165	164
2	8	9
3	225	-224
4	68	63
5	484	-472
6	141	-145
7	36	37
8	71	73
9	77	77

H,-1,4

-11	64	-76
-10	82	-95
-9	115	-130
-8	82	87
-7	76	78
-6	141	140
-5	185	185
-4	137	137
-3	311	304
-2	35	-30
-1	87	-74
0	158	146
1	144	-133
2	231	-221
3	90	-84
4	236	228
5	170	163
6	161	158
7	80	76
8	54	-57
9	27	-32

H,0,4

-11	54	64
-10	53	58
-9	121	132
-8	59	52
-7	73	89
-6	6*	-2
-5	99	-92
-4	133	-129
-3	86	-89
-2	11	-1
-1	17	5
0	63	59
1	65	55
2	162	159
3	95	93
4	128	-126
5	225	-216
6	81	78
7	73	-71
8	34	-35
9	72	74

H,1,4

-11	18	-23
-10	13	-18
-9	61	-65
-8	73	-73
-7	212	-218
-6	7	-4
-5	82	87
-4	60	71
-3	249	240
-2	162	-147
-1	85	80
0	299	-281
1	348	-313
2	128	-110
3	7	1
4	21	9
5	102	93
6	55	-56
7	26	22
8	25	24
9	5*	2

H,2,4

-11	48	-47
-10	11	-7
-9	72	74
-8	89	88
-7	235	252
-6	151	138
-5	12	-12
-4	106	-106
-3	108	-91
-2	218	-207
-1	55	54
0	181	174
1	306	276
2	179	163
3	23	-26
4	68	-69
5	61	71
6	22	-23
7	43	-43
8	21	39
9	9	8

H,3,4

-11	56	69
-10	112	123
-9	37	-47
-8	31	-34
-7	92	-98
-6	106	-102
-5	40	-38
-4	107	113
-3	185	173
-2	71	64
-1	219	202
0	224	-239
1	163	-142
2	110	-103
3	85	-69
4	29	-17
5	52	55
6	32	28
7	150	151
8	40	38

H,4,4

-10	54	-59
-9	9	-19
-8	104	111
-7	66	67
-6	13	8
-5	53	56
-4	35	-29
-3	223	-206
-2	139	-123
-1	146	-125
0	91	-83
1	22	21
2	156	139
3	147	145
4	194	177
5	99	87
6	72	-74
7	85	-85
8	63	-62

H,5,4

-10	78	87
-9	23	-21
-8	27	28
-7	150	-153
-6	33	-24
-5	7*	-8
-4	63	-57
-3	46	37
-2	236	224
-1	143	133
0	233	221
1	291	268
2	87	78
3	43	-41
4	93	-94
5	56	-53
6	14	21
7	65	67

H,6,4

-9	25	-21
-8	27	-25
-7	15	-13
-6	133	130
-5	54	54
-4	83	80
-3	99	106
-2	69	70
-1	117	-108
0	43	34
1	109	-101
2	32	-30
3	58	57
4	94	86
5	36	38
6	9	3
7	10	-13

H,7,4

-8	51	54
-7	6	4
-6	14	-4
-5	121	-113
-4	61	-54
-3	21	21
-2	9	10
-1	38	34
0	155	149
1	6*	-2
2	15	-19
3	15	8
4	97	-92
5	13	-8
6	32	-33

H,8,4

-7	16	15
-6	33	34
-5	103	104
-4	164	163
-3	43	41
-2	6*	-2
-1	19	-18
0	54	-48
1	67	-65
2	52	43
3	42	43
4	12	5
5	41	43

H,9,4

-5	39	-40
-4	101	-97
-3	75	-75
-2	40	-39
-1	28	25
0	38	32
1	28	27
2	14	7
3	33	-29

H,-10,5

-5	29	-31
-4	10	-15
-3	102	-106
-2	89	-90
-1	49	-47
0	7*	3
1	75	72
2	58	56

H,-9,5

-7	38	-43
-6	75	-83
-5	27	-26
-4	7*	0
-3	91	94
-2	142	145
-1	95	93
0	7*	-4
1	24	-13
2	16	-8
3	53	-41

H,-8,5

-8	28	30
-7	39	43
-6	114	121
-5	154	160
-4	24	26
-3	60	-60
-2	8	-2
-1	64	-56
0	103	104
1	138	127
2	116	109
3	157	145
4	61	61
5	15	11

H,-7,5

-9	36	44
-8	7	-2
-7	29	-27
-6	127	-139
-5	89	-95
-4	52	-54
-3	135	139
-2	101	108
-1	21	11
0	175	169
1	31	-28
2	121	-111
3	151	-140
4	67	-64
5	91	-85

H,-6,5

-9	50	-61
-8	43	-53
-7	27	31
-6	120	134
-5	27	26
-4	32	38
-3	15	16
-2	37	-36
-1	108	-98
0	49	-43
1	233	-227
2	75	75
3	147	146
4	58	61
5	78	74
6	109	102

H,-5,5

-10	62	75
-9	58	66
-8	8*	8
-7	10	-14
-6	121	-140
-5	35	32
-4	13	-6
-3	78	-76
-2	69	-71
-1	163	149
0	219	216
1	62	53
2	186	183
3	32	-28
4	132	-130
5	149	-148
6	94	-93
7	114	-111

H,-4,5

-10	84	-105
-9	86	-97
-8	60	-70
-7	8*	6
-6	8*	-5
-5	45	-41
-4	101	104
-3	38	36
-2	56	58
-1	138	-131
0	360	-346
1	185	-168
2	205	-192
3	303	-293
4	44	-44
5	135	136
6	54	56
7	7*	3

H,-3,5

-10	85	93
-9	18	24
-8	63	67
-7	88	95
-6	9	-1
-5	46	53
-4	343	-346
-3	227	-223
-2	151	-150
-1	87	-81
0	101	-90
1	73	58
2	11	-11
3	55	47
4	13	19
5	85	-87
6	73	-73
7	22	18

H,-2,5

-10	11	8
-9	10	9
-8	62	-68
-7	148	-155
-6	178	-177

H,-2,5

-5	26	-25
-4	207	196
-3	52	52
-2	18	-7
-1	114	-110
0	120	-119
1	25	29
2	311	-299
3	99	98
4	91	91
5	10	-3
6	40	43
7	48	49

H,-1,5

-10	68	-69
-9	83	-88
-8	87	89
-7	64	66
-6	58	53
-5	51	-49
-4	406	-376
-3	121	-105
-2	295	-260
-1	154	-138
0	46	-51
1	83	78
2	77	70
3	52	42
4	133	-129
5	56	-60
6	8	4
7	125	-128
8	120	-131

H,0,5

-10	58	60
-9	66	62
-8	148	-149
-7	185	-183
-6	52	-44
-5	108	-99
-4	64	54
-3	33	-35
-2	260	232
-1	159	151
0	89	87
1	45	-39
2	216	-209
3	12	5
4	144	-142
5	65	-62
6	59	66
7	44	43
8	105	112

H,1,5

-10	55	-57
-9	24	-27
-8	59	62
-7	71	62
-6	132	119
-5	18	-18
-4	180	161
-3	174	153
-2	240	-211
-1	131	-117
0	88	-76
1	61	-48
2	95	98
3	97	97
4	227	231
5	128	129
6	7*	-19
7	91	-102

H,2,5

-10	78	83
-9	29	-26
-8	62	-55
-7	21	25
-6	87	-76
-5	239	-217
-4	10	-6
-3	257	-228
-2	142	139
-1	121	123
0	155	162
1	125	126
2	79	79
3	44	-56
4	231	-238
5	122	-131
6	32	-31
7	8	14

H,3,5

-9	68	-64
-8	15	-17
-7	44	-50
-6	50	42
-5	215	199
-4	261	249
-3	56	49
-2	71	85
-1	111	127
0	101	-115
1	48	-59
2	8*	-11
3	26	-23
4	126	152
5	42	51
6	38	37
7	41	63

H,4,5

-9	97	98
-8	156	148
-7	97	93
-6	21	19
-5	22	-24
-4	68	-65
-3	30	-29
-2	133	156
-1	32	-34
0	56	76
1	97	132
2	8*	14
3	11	-12
4	8*	-1
5	35	43
6	33	-45

H,5,5

-8	118	-122
-7	56	-59
-6	49	54
-5	90	92
-4	20	19
-3	80	98
-2	25	-31
-1	50	-74
0	78	-120
1	32	-47
2	43	-59
3	8*	8
4	32	42
5	20	-23
6	49	76

H,6,5

-7	84	91
-6	32	29
-5	36	-44
-4	46	-60
-3	38	-51
-2	75	-113
-1	8*	1
0	83	139
1	37	63
2	63	101
3	57	95
4	33	62
5	16	29

H,7,5

-6	52	-63
-5	19	-30
-4	7*	5
-3	79	109
-2	56	77
-1	78	124
0	9	9
1	23	-38
2	18	-21
3	51	-76

H,8,5

-4	23	28
-3	40	-55
-2	63	-93
-1	52	-80
0	44	-67
1	19	-27

H,-9,6

-4	35	42
-3	59	65
-2	16	20
-1	72	-76
0	99	-101

H,-8,6

-6	18	-14
-5	34	-41
-4	101	-109
-3	69	-65
-2	105	-111
-1	58	-59
0	84	85
1	137	137
2	20	24

H,-7,6

-7	24	-22
-6	15	11
-5	12	10
-4	72	72
-3	172	172
-2	34	33
-1	92	92
0	29	-25
1	136	-128
2	50	-45
3	31	-28

H,-6,6

-8	72	84
-7	67	71
-6	67	67
-5	13	4
-4	96	-92
-3	132	-130
-2	107	-106
-1	41	51
0	48	-41
1	11	14
2	45	37
3	84	84
4	63	-53

H,-5,6

-8	64	-59
-7	96	-94
-6	143	-143
-5	68	-64
-4	44	43
-3	89	85
-2	31	27
-1	23	19
0	91	-91
1	13	3
2	21	15
3	120	-113
4	12	-15
5	16	16

H,-4,6

-9	47	-47
-8	37	47
-7	82	79
-6	141	142
-5	35	35
-4	13	-12
-3	49	-47
-2	10*	-2
-1	39	38
0	16	-14
1	154	147
2	116	111
3	149	150
4	95	92
5	66	59

H,-3,6

-9	9	3
-8	24	26
-7	118	-111
-6	124	-108
-5	11	-2
-4	13	6
-3	20	9
-2	153	143
-1	166	154
0	250	246
1	22	-6
2	86	-87
3	178	-176
4	122	-119
5	134	-122

H,-2,6

-9	67	-63
-8	21	21
-7	9*	5
-6	119	116
-5	91	81
-4	210	181
-3	127	113
-2	66	64
-1	226	-221
0	233	-224
1	107	-96
2	51	-44
3	91	93
4	63	65
5	124	119
6	20	17

H,-1,6

-9	114	118
-8	73	71
-7	21	22
-6	130	112
-5	36	-31
-4	244	-192
-3	61	-53
-2	47	50
-1	65	63
0	251	257
1	69	64
2	159	157
3	19	10
4	48	-57
5	46	-50
6	42	-46

H,0,6

-9	61	-54
-8	133	-117
-7	43	-35
-6	38	-32
-5	30	30
-4	229	195
-3	79	66
-2	31	-45
-1	86	-95
0	10*	-9
1	87	-95
2	177	-194
3	9*	11
4	35	-34
5	73	84

H,1,6

-9	56	51
-8	88	79
-7	155	136
-6	25	-27
-5	146	-127
-4	131	-122
-3	45	-46
-2	95	-96
-1	18	-7
0	17	-24
1	59	-66
2	107	127
3	9*	5
4	16	1
5	8*	5

H,2,6

-8	96	-88
-7	62	-57
-6	111	-98
-5	156	138
-4	41	31
-3	58	-64
-2	63	70
-1	10*	15
0	49	-64
1	55	-67
2	56	-62
3	19	22
4	48	-59
5	39	43

H,3,6

-8	36	34
-7	37	31
-6	42	-36
-5	43	-37
-4	118	-117
-3	130	-141
-2	155	-192
-1	129	-168
0	42	-53
1	51	65
2	64	79
3	23	-26
4	69	91

H,4,6

-7	98	-88
-6	134	-134
-5	104	-114
-4	136	-149
-3	49	54
-2	127	156
-1	47	61
0	61	75
1	26	-35
2	77	-135
3	60	-85
4	87	-109

H,5,6

-6	71	69

H,5,6

-5	110	117
-4	114	116
-3	16	-13
-2	67	-90
-1	63	-75
0	67	-84
1	47	-59
2	8*	0
3	24	42

H,6,6

-4	83	-89
-3	19	-16
-2	22	-18
-1	8*	5
0	9*	23
1	8*	21

H,-6,7

-4	40	-36
-3	13	5
-2	128	130
-1	128	125
0	177	172

H,-5,7

-6	94	103
-5	84	96
-4	248	247
-3	82	83
-2	81	83
-1	56	-56
0	131	-128
1	101	-132

H,-4,7

-6	10*	-7
-5	15	-6
-4	127	-119
-3	125	-117
-2	93	-88
-1	11*	5
0	67	70
1	77	72
2	105	106

H,-3,7

-7	51	-56
-6	10*	7
-5	45	40
-4	108	96
-3	72	61
-2	147	132
-1	60	50
0	36	26
1	57	54
2	13	13

H,-2,7

-7	95	87
-6	50	40
-5	20	12
-4	109	-103
-3	46	31
-2	32	-31
-1	22	15
0	12	14
1	76	77
2	102	110
3	70	71

H,-1,7

-7	91	-82
-6	56	-56
-5	49	-51
-4	57	46
-3	83	68
-2	47	46
-1	60	60
0	73	79
1	59	-55
2	74	-80
3	99	-103

H,0,7

-6	52	44
-5	124	110
-4	40	39
-3	15	5
-2	121	-127
-1	54	-58
0	29	-33
1	37	42
2	111	126

H,1,7

-6	56	-51
-5	140	-120
-4	83	-79
-3	19	5
-2	125	134
-1	153	177
0	74	81
1	25	-25
2	11*	-18

H,2,7

-5	180	172
-4	83	82
-3	79	83
-2	59	-70
-1	85	-98
0	95	-113
1	75	-87

H,3,7

-4	14	-13
-3	12*	-10
-2	33	-34
-1	11*	25
0	11*	16

2. Quellenprogramme

a. Das Programm "WEISS"

```
      READFROM(FD,LUGERUKRG029,SOURCE)
SURFILE SOURCE
      MASTER WEISS
      DIMENSION XM(300),YM(300),XP(300),YP(300),TITLE(10)
      COMMON TITLE,XM,YM,XP,YP,XPI,XMAX,XMIN,DX,D1,D2
   13 READ(1,4) (TITLE(I),I=1,10)
C     KONSTANTENKARTE LESEN
      READ(1,1) NP,LA,ALAM,TAU,FILMF,SW,PAP1,PAP2,D1,D2,DMIT,KEY
    1 FORMAT(2I5,8F8.5,F5.2,I1)
C     VERMESSENE KOORDINATEN DER REFLEXE EINLESEN
      READ(1,2) ((XM(I),YM(I)),I=1,NP)
      CALL RELEASE(1)
    2 FORMAT(16F5.2)
    3 FORMAT (10A8)
      WRITE(2,5) (TITLE(I),I=1,10)
      WRITE(2,4) NP,ALAM,TAU,FILMF,SW
    4 FORMAT(25HOANZAHL DER MESSPUNKTE = I5/15HOWELLENLAENGE = F10.5/
     127HOUEBERSETZUNGSVERHAELTNIS = F6.2/14HOFILMFAKTOR = F10.5/
     223HOSCHICHTLINIENWINKEL = F8.2,5H GRAD//)
      WRITE(2,14) LA
   14 FORMAT(8HOMODUS =I4//)
      WRITE(2,6)
    6 FORMAT(34HOGEMESSENE KOORDINATEN DER REFLEXE //
     16HO  NR.,9X,1HX,9X,1HY//)
    5 FORMAT(1H1,10A8)
      DO 7 I=1,NP
      YM(I) = YM(I) + DMIT
    7 WRITE(2,8) I,XM(I),YM(I)
    8 FORMAT(1H ,I5,4X,F6.2,4X,F6.2)
      XPI=57.2957795
      CALL POLAR(ALAM,FILMF,TAU,NP,SW)
      CALL OUTP(NP,PAP1,PAP2,LA)
      IF(LA) 9,9,10
   10 CALL SWON(23)
      CALL RG(NP,LA)
      CALL SWOFF(23)
    9 IF(KEY) 11,11,13
   12 PAUSE 123
      GOTO 13
   11 CALL RELEASE(2)
      STOP 77
      END

      SUBROUTINE POLAR(ALAM,FILMF,TAU,NP,SW)
      DIMENSION XM(300),YM(300),XP(300),YP(300),TITLE(10)
      COMMON TITLE,XM,YM,XP,YP,XPI,XMAX,XMIN,DX,D1,D2
      CSW=COS(SW/XPI)
      A=(2.0*CSW)/ALAM
      DO 1 I=1,NP
      THETA=(YM(I)*FILMF)/XPI
      PHI=XM(I)/(TAU*XPI)-THETA
      R=SIN(THETA)*A
      XP(I)=R*COS(PHI)
      YP(I)=R*SIN(PHI)
      RETURN
      END
```

```
      SUBROUTINE OUTP(NP,PAP1,PAP2,LA)
      DIMENSION XM(300),YM(300),XP(300),YP(300),TITLE(10),XO(300),YO(3 0
     1)
      COMMON TITLE,XM,YM,XP,YP,XPI,XMAX,XMIN,DX,D1,D2
      MINX=1
      XMAX=XP(1)
      XMIN=XP(1)
      YMAX=YP(1)
      YMIN=YP(1)
      DO 4 I=2,NP
      IF(XP(I)-XMAX)6,6,5
    5 XMAX=XP(I)
      GOTO 8
    6 IF(XP(I)-XMIN)7,8,8
    7 XMIN=XP(I)
      MINX=I
    8 IF(YP(I)-YMAX)10,10,9
    9 YMAX=YP(I)
      GOTO 4
   10 IF(YP(I)-YMIN)11,4,4
   11 YMIN=YP(I)
    4 CONTINUE
    1 FORMAT(1H1,10A8//)
      DX=XMAX-XMIN
      DY=YMAX-YMIN
      IF(LA) 20,20,21
   20 LA=-LA
      WRITE(2,1) (TITLE(K),K=1,10)
      IF(DX-DY)13,12,12
   12 WRITE(2,14)
   14 FORMAT(45HODIE LAENGERE PAPIERSEITE IN X-RICHTUNG LEGEN//)
      AX=AMAX1(PAP1,PAP2)/DX
      AY=AMIN1(PAP1,PAP2)/DY
      GOTO 15
   13 WRITE(2,16)
   16 FORMAT(45HODIE LAENGERE PAPIERSEITE IN Y-RICHTUNG LEGEN//)
      AX=AMIN1(PAP1,PAP2)/DX
      AY=AMAX1(PAP1,PAP2)/DY
   15 ST=(YP(MINX)-YMIN)*AY
      WRITE(2,17) MINX,ST,AX,AY
   17 FORMAT(1HO,11HREFLEX NR. I4,2X,8HAUF (0, F7.1,7H) LEGEN//
     1 10H MASSTABX=E15.5//10H MASSTABY=E15.5//)
      WRITE(2,19)
   19 FORMAT(1HO,3X,2HNR,5X,6X,2HX7,6X,2HY7,20X,1HX,4X,10X,1HY)
      DO 18 I=1,NP
      XO(I)=(XP(I)-XMIN)*AX
      YO(I)=(YP(I) - YP(MINX))*AY
   18 WRITE(2,2)I,XO(I),YO(I),XP(I),YP(I)
    2 FORMAT(1HO,I5,5X,2F8.2,10X,2E15.5)
   21 RETURN
      END
```

```
      SUBROUTINE RG (NP,LA)
      DIMENSION X(300),Y(300),IX(2,300),IY(2,300),NR(2,300),I1(2),
     1TITLE(10),XY(300),YX(300),NRR(300),ND1(300)
      COMMON TITLE,XY,YX,X,Y,XPI,XMAX,XMIN,DX,D1,D2
      WRITE(2,12) (TITLE(I),I=1,10)
   12 FORMAT(1H1,7X,32HSCHAUBILD DES REZIPROKEN GITTERS,1X,10A8//)
C     PUNKTE NACH FALLENDEM Y SORTIEREN
      DO 19 I=1,NP
   19 NRR(I)=I
      I=0
    3 I=I+1
      YM=Y(I)
      IM=I
      K=I+1
      DO 1 J=K,NP
      IF(Y(J)-YM)1,1,2
    2 YM=Y(J)
      IM=J
    1 CONTINUE
      XM=X(IM)
      IMR=NRR(IM)
      NRR(IM)=NRR(I)
      NRR(I)=IMR
      Y(IM)=Y(I)
      X(IM)=X(I)
      Y(I)=YM
      X(I)=XM
      IF(I-NP+1)3,4,4
    4 IF(LA-3) 20,21,21
   21 LA=LA-2
      MS=110
      GOTO 22
   20 MS=150
   22 MS2=LA*MS
      LD1=0
      D5=4.22/2.53
      IF(D1) 35,35,36
   35 D1=DX/(FLOAT(MS2))
   36 IF(D2) 48,48,49
   48 D2=D1*D5
   49 I1(1)=0
      I1(2)=0
      IF(LA-1)5,5,6
    6 DO 7 I=1,NP
      NY=NINT((Y(1)-Y(I))/D2)
      NX=NINT((X(I)-XMIN)/D1)
      IF(NX - MS2)37,37,38
   38 LD1=LD1+1
      ND1(LD1)=NRR(I)
      GOTO 7
   37 IF(NX - MS) 9,9,8
    8 I1(2)=I1(2)+1
      IX(2,I1(2))=NX
      IY(2,I1(2))=NY
      NR(2,I1(2))=NRR(I)
      GOTO 7
    9 I1(1)=I1(1)+1
      NR(1,I1(1))=NRR(I)
      IX(1,I1(1))=NX
      IY(1,I1(1))=NY
    7 CONTINUE
      WRITE(2,11)
      GOTO 18
   11 FORMAT(1H0,15X,7H 1.TEIL///)
    5 DO 10 I=1,NP
      NX=NINT((X(I) - XMIN)/D1)
      IF(NX - MS2) 39,39,40
```

```
39 I1(I)=I1(I)+1
   NR(I,I1(I))=NRR(I)
   IX(I,I1(I))=NX
   IY(I,I1(I))=NINT((Y(I) - Y(I))/D2)
   GOTO 10
40 LD1=LD1+1
   ND1(LD1) = NRR(I)
10 CONTINUE
18 DO 17 I=1,LA
   IF(I-1)14,14,13
13 WRITE(2,15) TITLE
15 FORMAT(1H1////15X,7H 2.TEIL,5X,10A8///)
14 IF(MS-110) 25,25,24
24 WRITE(2,16)
   LLZ=0
16 FORMAT(1H ,9X,1H*,15(10H.........I)/1H ,9X,1H-,149X,1H-)
   GOTO 26
25 WRITE(2,27)
   LLZ=0
27 FORMAT(1H ,9X,1H*,11(10H.........I)/1H ,9X,1H-,109X,1H-)
26 NZZ=MINO(IY(1,1),IY(2,1))
   CALL PUNKT(IX(I,1),NZZ,IY(I,1),NR(I,1),MS,LLZ)
   DO 30 J=2,I1(I)
   K=J-1
30 CALL PUNKT(IX(I,J),IY(I,K),IY(I,J),NR(I,J),MS,LLZ)
   NZY=MAXO(IY(1,I1(1)),IY(2,I1(2))) - IY(I,I1(I))
   IF(NZY) 31,31,32
32 DO 34 J=1,NZY
   IF(MS - 110) 42,42,43
43 WRITE(2,44)
44 FORMAT(1H ,9X,1H.,149X,1H.)
   GOTO 34
42 WRITE(2,33)
34 CONTINUE
33 FORMAT(1H ,9X,1H.,109X,1H.)
31 IF(MS - 110) 29,29,28
28 WRITE(2,16)
   GOTO 17
29 WRITE(2,27)
17 CONTINUE
   NYO=NINT(Y(1)/D2)
   NXO=NINT(-XMIN/D1)
   WRITE(2,23) NXO,NYO
23 FORMAT(1HO////1H ,15X,28HNULLPUNKT DER ZEICHNUNG IN (I4,1H,,I4,1H
  1)
   D3=D1*0.394
   D4=D2*(0.394/D5)
   WRITE(2,41) D1,D3,D2,D4
41 FORMAT(1HO,15X,23HMASSTAB IN X-RICHTUNG = E15.5,2X,12HA-1/PUNKT  =
  1E15.5,6HA-1/MM/1H ,15X,23HMASSTAB IN Y-RICHTUNG = E15.5,2X,12HA-1/
  2PUNKT  =E15.5,6HA-1/MM)
47 FORMAT(                          1HO,15X,70HNICHT GEZEICHNET WEGEN
  2BEREICHSUEBERSCHREITUNG WURDEN FOLGENDE REFLEXE /(1HO,15X,10I8))
   IF(LD1) 45,45,46
46 WRITE(2,47) (ND1(I),I=1,LD1)
45 RETURN
   END
```

```
      SUBROUTINE PUNKT(NX,N1,N2,NR,MS,LLZ)
      N=N2-N1
      IF(N)601,602,605
  601 WRITE (2,603) NR
  603 FORMAT(11H REFLEX NR.14,2X,21HHAT NEGATIVE ORDINATE/)
      GOTO604
  605 DO 606 I=1,N
      IF(MS-110) 613,613,614
  613 LLZ=LLZ+1
      IF(MOD(LLZ,10)) 801,802,801
  802 LLZ=0
      WRITE(2,807)
  807 FORMAT(1H ,9X,1H=,109X,1H=)
      GOTO 606
  801 WRITE(2,607)
      GOTO 606
  614 LLZ=LLZ+1
      IF(MOD(LLZ,10)) 803,804,803
  804 LLZ=0
      WRITE(2,815)
  815 FORMAT(1H ,9X,1H=,149X,1H=)
      GOTO 606
  803 WRITE(2,615)
  615 FORMAT(1H ,9X,1H.,149X,1H.)
  606 CONTINUE
  607 FORMAT(1H ,9X,1H.,109X,1H.)
  602 IF(NX) 608,609,610
  608 WRITE (2,611)NR
  611 FORMAT (11H REFLEX NR.14,2X,21HHAT NEGATIVE ABSZISSE/)
      GOTO 604
  609 WRITE (2,612)NR
  612 FORMAT(1H+,5X,13,1X,1H+)
      GOTO 604
  610 M=NX-1
      M=MOD(M,MS)
      IV=(M+25)/25
      GOTO(711,712,713,714,715,716),IV
  711 M=M+1
      GOTO(1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20,21,22,23,
     224,25),M
    1 WRITE(2, 201) NR
      GOTO 604
    2 WRITE(2, 202) NR
      GOTO 604
    3 WRITE(2, 203) NR
      GOTO 604
    4 WRITE(2, 204) NR
      GOTO 604
    5 WRITE(2, 205) NR
      GOTO 604
    6 WRITE(2, 206) NR
      GOTO 604
    7 WRITE(2, 207) NR
      GOTO 604
    8 WRITE(2, 208) NR
      GOTO 604
    9 WRITE(2, 209) NR
      GOTO 604
   10 WRITE(2, 210) NR
      GOTO 604
   11 WRITE(2, 211) NR
      GOTO 604
   12 WRITE(2, 212) NR
      GOTO 604
   13 WRITE(2, 213) NR
      GOTO 604
   14 WRITE(2, 214) NR
```

```
      GOTO 604
   15 WRITE(2, 215) NR
      GOTO 604
   16 WRITE(2, 216) NR
      GOTO 604
   17 WRITE(2, 217) NR
      GOTO 604
   18 WRITE(2, 218) NR
      GOTO 604
   19 WRITE(2, 219) NR
      GOTO 604
   20 WRITE(2, 220) NR
      GOTO 604
   21 WRITE(2, 221) NR
      GOTO 604
   22 WRITE(2, 222) NR
      GOTO 604
   23 WRITE(2, 223) NR
      GOTO 604
   24 WRITE(2, 224) NR
      GOTO 604
   25 WRITE(2, 225) NR
      GOTO 604
  712 M=M-24
      GOTO(26,27,28,29,30,31,32,33,34,35,36,37,38,39,40,41,42,43,44,45,
     246,47,48,49,50),M
   26 WRITE(2, 226) NR
      GOTO 604
   27 WRITE(2, 227) NR
      GOTO 604
   28 WRITE(2, 228) NR
      GOTO 604
   29 WRITE(2, 229) NR
      GOTO 604
   30 WRITE(2, 230) NR
      GOTO 604
   31 WRITE(2, 231) NR
      GOTO 604
   32 WRITE(2, 232) NR
      GOTO 604
   33 WRITE(2, 233) NR
      GOTO 604
   34 WRITE(2, 234) NR
      GOTO 604
   35 WRITE(2, 235) NR
      GOTO 604
   36 WRITE(2, 236) NR
      GOTO 604
   37 WRITE(2, 237) NR
      GOTO 604
   38 WRITE(2, 238) NR
      GOTO 604
   39 WRITE(2, 239) NR
      GOTO 604
   40 WRITE(2, 240) NR
      GOTO 604
   41 WRITE(2, 241) NR
      GOTO 604
   42 WRITE(2, 242) NR
      GOTO 604
   43 WRITE(2, 243) NR
      GOTO 604
   44 WRITE(2, 244) NR
      GOTO 604
   45 WRITE(2, 245) NR
      GOTO 604
   46 WRITE(2, 246) NR
```

```
      GOTO 604
   47 WRITE(2, 247) NR
      GOTO 604
   48 WRITE(2, 248) NR
      GOTO 604
   49 WRITE(2, 249) NR
      GOTO 604
   50 WRITE(2, 250) NR
      GOTO 604
  713 M=M-49
      GOTO(51,52,53,54,55,56,57,58,59,60,61,62,63,64,65,66,67,68,69,70,
     271,72,73,74,75),M
   51 WRITE(2, 251) NR
      GOTO 604
   52 WRITE(2, 252) NR
      GOTO 604
   53 WRITE(2, 253) NR
      GOTO 604
   54 WRITE(2, 254) NR
      GOTO 604
   55 WRITE(2, 255) NR
      GOTO 604
   56 WRITE(2, 256) NR
      GOTO 604
   57 WRITE(2, 257) NR
      GOTO 604
   58 WRITE(2, 258) NR
      GOTO 604
   59 WRITE(2, 259) NR
      GOTO 604
   60 WRITE(2, 260) NR
      GOTO 604
   61 WRITE(2, 261) NR
      GOTO 604
   62 WRITE(2, 262) NR
      GOTO 604
   63 WRITE(2, 263) NR
      GOTO 604
   64 WRITE(2, 264) NR
      GOTO 604
   65 WRITE(2, 265) NR
      GOTO 604
   66 WRITE(2, 266) NR
      GOTO 604
   67 WRITE(2, 267) NR
      GOTO 604
   68 WRITE(2, 268) NR
      GOTO 604
   69 WRITE(2, 269) NR
      GOTO 604
   70 WRITE(2, 270) NR
      GOTO 604
   71 WRITE(2, 271) NR
      GOTO 604
   72 WRITE(2, 272) NR
      GOTO 604
   73 WRITE(2, 273) NR
      GOTO 604
   74 WRITE(2, 274) NR
      GOTO 604
   75 WRITE(2, 275) NR
      GOTO 604
  714 M=M-74
      GOTO(76,77,78,79,80,81,82,83,84,85,86,87,88,89,90,91,92,93,94,95,
     296,97,98,99,100),M
   76 WRITE(2, 276) NR
      GOTO 604
```

```
 77 WRITE(2, 277) NR
    GOTO 604
 78 WRITE(2, 278) NR
    GOTO 604
 79 WRITE(2, 279) NR
    GOTO 604
 80 WRITE(2, 280) NR
    GOTO 604
 81 WRITE(2, 281) NR
    GOTO 604
 82 WRITE(2, 282) NR
    GOTO 604
 83 WRITE(2, 283) NR
    GOTO 604
 84 WRITE(2, 284) NR
    GOTO 604
 85 WRITE(2, 285) NR
    GOTO 604
 86 WRITE(2, 286) NR
    GOTO 604
 87 WRITE(2, 287) NR
    GOTO 604
 88 WRITE(2, 288) NR
    GOTO 604
 89 WRITE(2, 289) NR
    GOTO 604
 90 WRITE(2, 290) NR
    GOTO 604
 91 WRITE(2, 291) NR
    GOTO 604
 92 WRITE(2, 292) NR
    GOTO 604
 93 WRITE(2, 293) NR
    GOTO 604
 94 WRITE(2, 294) NR
    GOTO 604
 95 WRITE(2, 295) NR
    GOTO 604
 96 WRITE(2, 296) NR
    GOTO 604
 97 WRITE(2, 297) NR
    GOTO 604
 98 WRITE(2, 298) NR
    GOTO 604
 99 WRITE(2, 299) NR
    GOTO 604
100 WRITE(2, 300) NR
    GOTO 604
715 M=M-99
    GOTO(101,102,103,104,105,106,107,108,109,110,111,112,113,114,115,
   2116,117,118,119,120,121,122,123,124,125),M
101 WRITE(2, 301) NR
    GOTO 604
102 WRITE(2, 302) NR
    GOTO 604
103 WRITE(2, 303) NR
    GOTO 604
104 WRITE(2, 304) NR
    GOTO 604
105 WRITE(2, 305) NR
    GOTO 604
106 WRITE(2, 306) NR
    GOTO 604
107 WRITE(2, 307) NR
    GOTO 604
108 WRITE(2, 308) NR
    GOTO 604
```

```
109 WRITE(2, 309) NR
    GOTO 604
110 WRITE(2, 310) NR
    GOTO 604
111 WRITE(2, 311) NR
    GOTO 604
112 WRITE(2, 312) NR
    GOTO 604
113 WRITE(2, 313) NR
    GOTO 604
114 WRITE(2, 314) NR
    GOTO 604
115 WRITE(2, 315) NR
    GOTO 604
116 WRITE(2, 316) NR
    GOTO 604
117 WRITE(2, 317) NR
    GOTO 604
118 WRITE(2, 318) NR
    GOTO 604
119 WRITE(2, 319) NR
    GOTO 604
120 WRITE(2, 320) NR
    GOTO 604
121 WRITE(2, 321) NR
    GOTO 604
122 WRITE(2, 322) NR
    GOTO 604
123 WRITE(2, 323) NR
    GOTO 604
124 WRITE(2, 324) NR
    GOTO 604
125 WRITE(2, 325) NR
    GOTO 604
716 M=M-124
    GOTO(126,127,128,129,130,131,132,133,134,135,136,137,138,139,140,
   2141,142,143,144,145,146,147,148,149,150),M
126 WRITE(2, 326) NR
    GOTO 604
127 WRITE(2, 327) NR
    GOTO 604
128 WRITE(2, 328) NR
    GOTO 604
129 WRITE(2, 329) NR
    GOTO 604
130 WRITE(2, 330) NR
    GOTO 604
131 WRITE(2, 331) NR
    GOTO 604
132 WRITE(2, 332) NR
    GOTO 604
133 WRITE(2, 333) NR
    GOTO 604
134 WRITE(2, 334) NR
    GOTO 604
135 WRITE(2, 335) NR
    GOTO 604
136 WRITE(2, 336) NR
    GOTO 604
137 WRITE(2, 337) NR
    GOTO 604
138 WRITE(2, 338) NR
    GOTO 604
139 WRITE(2, 339) NR
    GOTO 604
140 WRITE(2, 340) NR
    GOTO 604
```

```
141 WRITE(2, 341) NR
    GOTO 604
142 WRITE(2, 342) NR
    GOTO 604
143 WRITE(2, 343) NR
    GOTO 604
144 WRITE(2, 344) NR
    GOTO 604
145 WRITE(2, 345) NR
    GOTO 604
146 WRITE(2, 346) NR
    GOTO 604
147 WRITE(2, 347) NR
    GOTO 604
148 WRITE(2, 348) NR
    GOTO 604
149 WRITE(2, 349) NR
    GOTO 604
150 WRITE(2, 350) NR
604 CONTINUE
201 FORMAT(1H+,5X,   1X,I3,1X,1H*)
202 FORMAT(1H+,5X,   2X,I3,1X,1H*)
203 FORMAT(1H+,5X,   3X,I3,1X,1H*)
204 FORMAT(1H+,5X,   4X,I3,1X,1H*)
205 FORMAT(1H+,5X,   5X,I3,1X,1H*)
206 FORMAT(1H+,5X,   6X,I3,1X,1H*)
207 FORMAT(1H+,5X,   7X,I3,1X,1H*)
208 FORMAT(1H+,5X,   8X,I3,1X,1H*)
209 FORMAT(1H+,5X,   9X,I3,1X,1H*)
210 FORMAT(1H+,5X,  10X,I3,1X,1H*)
211 FORMAT(1H+,5X,  11X,I3,1X,1H*)
212 FORMAT(1H+,5X,  12X,I3,1X,1H*)
                    .
                    .
                    .
                    .
                    .
342 FORMAT(1H+,5X, 142X,I3,1X,1H*)
343 FORMAT(1H+,5X, 143X,I3,1X,1H*)
344 FORMAT(1H+,5X, 144X,I3,1X,1H*)
345 FORMAT(1H+,5X, 145X,I3,1X,1H*)
346 FORMAT(1H+,5X, 146X,I3,1X,1H*)
347 FORMAT(1H+,5X, 147X,I3,1X,1H*)
348 FORMAT(1H+,5X, 148X,I3,1X,1H*)
349 FORMAT(1H+,5X, 149X,I3,1X,1H*)
350 FORMAT(1H+,5X, 150X,I3,1X,1H*)
    RETURN
    END
```

b. Das Programm "TURN"

```
      READFROM(ED,LUGERUKT3109.SOURCE)
SURFILE SOURCE
      MASTER TURN
C     PROGRAM TURN ZUR LOESUNG DES PHASENPROBLEMS VON TRAC12
      DIMENSION O(3,6),S(3),NX(3),MX(3),SYM(3,3,24),TR(3,24),P(3,3),
     1A(4,100),TITLE(20),R(3,3),T(3,3),IPAT(12,52A)
      COMMON A,NA,NX,MX,SYM,TR,NS,TITLE,IPAT,ISCH,IPAG,NPAG,FAK
      DATA AR/1.54/
C     INITIALISIERUNG ALLER RINGVEKTOREN
      AA=AR/2.
      IPAG=0
      BB=AA*SQRT(2.66667)
      A5=(5./6.)*AR
      A8=(AR/6.)*SQRT(8.)
      O(1,1)=AA
      O(2,1)=0.
      O(3,1)=-BB
      O(1,3)=AA
      O(2,3)=0.
      O(3,3)=B8
      DO 1 I=1,3
      O(I,4)=O(I,1)
    1 O(I,6)=O(I,3)
      O(1,2)=A5
      O(2,2)=A8
      O(3,2)=0.
      O(1,5)=A5
      O(2,5)=-A8
      O(3,5)=0.
C     LESEN DER STEUERPARAMETER
      READ(5,2) (TITLE(I),I=1,10)
    2 FORMAT(10A8)
      WRITE(6,3) (TITLE(I),I=1,10)
      READ(5,40) AG,B,C,CALPH,CBETA,CGAM
   40 FORMAT(13X,3F8.3,3F9.5)
    3 FORMAT(1H1,10A8)
    6 FORMAT(1H1,10A8)
C     INDEXKARTE LESEN
      READ(5,7) I1,I2,I3,NPAG
    7 FORMAT(4I5)
      WRITE(6,8) I1,O(1,I1),I2,O(1,I2),I3,O(1,I3)
    8 FORMAT(16HORINGVEKTOREN= O(I1,F10.5,2X,1HO(I1,F10.5,2X,1HO(I1,F10.5)
      WRITE(6,9) O(2,I1),O(2,I2),O(2,I3),O(3,I1),O(3,I2),O(3,I3)
    9 FORMAT(1HO,16X,F10.5,4X,F10.5,4X,F10.5)
C     SCHWERPUNKTSVEKTOR LESEN UND SCHREIBEN
      READ(5,10) (S(I),I=1,3)
   10 FORMAT(6F10.5)
      WRITE(6,11) (S(I),I=1,3)
   11 FORMAT(43HOSCHWERPUNKTSVEKTOR(IN FRAKT. ZELLKOORDIN.)3F10.5/)
C     WINKELBEREICHE LESEN UND SCHREIBEN
      READ(5,25) UA,UE,DU,VA,VE,DV,WA,WE,DW
   25 FORMAT(9F8.4)
      WRITE(6,26)
   26 FORMAT(11HOWINKELBER.,6X,6HANFANG,4X4HENDE1X9HSCHRITTW./)
   27 FORMAT(1HO,5X1HUAX3F8.3/1HO5X1HVAX3F8.3/1HO5X1HWAX3F8.3)
      WRITE(6,27) UA,UE,DU,VA,VE,DV,WA,WE,DW
C     GRID FÜER MODPAT
      READ(5,12) (NX(I),I=1,3), (MX(I),I=1,3),NS
      ISCH=MX(1)*MX(2)
   12 FORMAT(7I5)
      DO 13 I=1,NS
      READ(5,15)((SYM(J,L,I),L=1,3),J=1,3), (TR(L,I),L=1,3)
      DO 13 J=1,3
      IF(TR(J,I)) 14,13,13
   14 TR(J,I)=TR(J,I)+1.
   13 CONTINUE
   15 FORMAT(12F5.3)
```

```
      CALL PATIN
C     LESEN BEENDET
      CALL RLEASE(5)
      WRITE(6,39)
   39 FORMAT(1H1,17X,1HU,7X,1HV,7X,1HW,19X,1HX,9X,1HY,9X,1HZ,4X,1HG,
     1 8H ,  IRPAT,8X,4HRPAT,5X,3HWII,4X,4HFAIL//)
      SGAM=SQRT(1.-CGAM*CGAM)
      SG=1./(SGAM*A)
      TGAM=SGAM/CGAM
      TG=1./(AG*TGAM)
      U=UA
   21 WRITE(6,35) U
   35 FORMAT(3HOU=,F7.2//)
      V=VA
      PU=U*0.0174533
      SU=SIN(PU)
      CU=COS(PU)
C     DREHUNG DES RINGES IN DER Y-Z-EBENE
      T(1,1)=Q(1,I1)
      T(1,2)=Q(1,I2)
      T(1,3)=Q(1,I3)
      T(2,1)=CU*Q(2,I1)-SU*Q(3,I1)
      T(3,1)=SU*Q(2,I1)+CU*Q(3,I1)
      T(2,2)=CU*Q(2,I2)-SU*Q(3,I2)
      T(3,2)=SU*Q(2,I2)+CU*Q(3,I2)
      T(2,3)=CU*Q(2,I3)-SU*Q(3,I3)
      T(3,3)=SU*Q(2,I3)+CU*Q(3,I3)
   22 W=WA
      PV=V*0.0174533
      SV=SIN(PV)
      CV=COS(PV)
C     DREHUNG DES RINGES IN DER Z-X-EBENE
      R(2,1)=T(2,1)
      R(2,2)=T(2,2)
      R(2,3)=T(2,3)
      R(3,1)=CV*T(3,1)-SV*T(1,1)
      R(1,1)=SV*T(3,1)+CV*T(1,1)
      R(3,2)=CV*T(3,2)-SV*T(1,2)
      R(1,2)=SV*T(3,2)+CV*T(1,2)
      R(3,3)=CV*T(3,3)-SV*T(1,3)
      R(1,3)=SV*T(3,3)+CV*T(1,3)
   19 PW=W*0.0174533
      SW=SIN(PW)
      CW=COS(PW)
C     DREHUNG DES RINGES IN DER X-Y EBENE
      P(1,1)=CW*R(1,1) - SW*R(2,1)
      P(2,1)=SW*R(1,1) + CW*R(2,1)
      P(3,1)=R(3,1)
      P(1,2)=CW*R(1,2) - SW*R(2,2)
      P(2,2)=SW*R(1,2) + CW*R(2,2)
      P(3,2)=R(3,2)
      P(1,3)=CW*R(1,3) - SW*R(2,3)
      P(2,3)=SW*R(1,3) + CW*R(2,3)
      P(3,3)=R(3,3)
C     TRANSFORMATION IN FRAKTIONELLE ZELLKOORDINATEN
      DO 16 I=1,3
      A(1,I)=P(1,I)/AG- P(2,I)*TG + S(1)
      A(2,I)=P(2,I)*SG + S(2)
      A(3,I)=P(3,I)/C + S(3)
   16 A(4,I) = 6.
      NA=3
      CALL COMPPAT(U,V,W)
   32 W=W+DW
      IF(W-0.1*DW-WE) 19,19,20
   20 V=V+DV
      IF(V-0.1*DV-VE)22,22,23
   23 U=U+DU
      IF(U-0.1*DU-UE)21,21,24
   24 STOP
      END
```

```
      SUBROUTINE COMPPAT(U,V,W)
C
C     COMPPAT BERECHNET DIE THEORETISCHE PATTERSON ZU VORGEGEBENEN
C     ATOMLAGEN
C
      DIMENSION IQ(1000),NX(3),MX(3),IQ(4),A(4,100),IP(3,1500),
     1SYM(3,3,24),TR(3,24),TITLE(20),IPAT(12,528)
      COMMON A,NA,NX,MX,SYM,TR,NS,TITLE,IPAT,ISCH,IPAG,NPAG,FAK
      DATA ID/1000*0/,AT/4HATOM/,E/4HEND /
      CALL PSYM
      KP=0
      IFAIL=0
      IHIT=0
      RPAT=0.
      IRPAT=0
      DO 5 I=1,NA
      DO 5 J=1,NA
      DO 6 L=1,3
      IQ(L) = NINT((A(L,I) - A(L,J))*NX(L))
      IF(IQ(L)) 7,8,8
    7 IQ(L) = IQ(L) + NX(L)
    8 IF(IQ(L) - NX(L)) 24,23,23
   23 IQ(L) = IQ(L) - NX(L)
   24 IF(IQ(L) - MX(L)) 6,5,5
    6 CONTINUE
      KP=KP+1
      IP(1,KP)= IQ(2)*MX(1)+IQ(1)+1
      IP(2,KP) = IQ(3) + 1
      IP(3,KP)=NINT(A(4,I)*A(4,J))
    5 CONTINUE
      DO 32 I=1,MX(3)
      DO 21 K=1,ISCH
   21 ID(K)=0
      II=I-1
      IJ=NX(3)
      DO 11 K=1,KP
      IF(IP(2,K) - I) 11,10,11
   10 K1=IP(1,K)
      ID(K1)=IP(3,K) +ID(K1)
   11 CONTINUE
C     VERGLEICH VON THEORETISCHER UND EXPERIMENTELLER PATTERSON
      DO 32 K=1,ISCH
      IF(ID(K))32,32,31
   31 IF(IPAT(I,K)) 1,2,2
    1 IFAIL=IFAIL + 1
      GOTO 3
    2 IHIT = IHIT + 1
    3 RPAT=RPAT + (FLOAT(ID(K))/100.)*FLOAT(IPAT(I,K))
      IRPAT=IRPAT+IPAT(I,K)
   32 CONTINUE
      IF(IHIT - IFAIL) 1000,1000,35
   35 WRITE(6,34) U,V,W,A(1,1),A(2,1),A(3,1),A(4,1)
   34 FORMAT(1H ,10X,3F8.2,10X,3F10.5,F5.2)
      WRITE(6,36) ((A(K,J),K=1,4),J=2,3)
   36 FORMAT(1H ,44X,3F10.5,F5.2)
      WRITE(6,33) IRPAT,RPAT,IHIT,IFAIL
   33 FORMAT(1H+,79X,I8,F12.2,2I8/)
      IPAG=IPAG+1
      IF(IPAG - NPAG) 1000,1001,1001
 1001 STOP
   12 FORMAT(1H0,2415)
 1000 RETURN
      END
```

```
      SUBROUTINE PSYM
C     PSYM FUEHRT DIE SYMMETRIEOPERATIONEN AUS
      DIMENSION A(4,100),NX(3),MX(3),SYM(3,3,24),TR(3,24),IPAT(12,528)
      DIMENSION TITLE(20)
      COMMON A,NA,NX,MX,SYM,TR,NS,TITLE,IPAT,ISCH,IPAG,NPAG,FAK
      M=0
      NB=NA
      DO 1 J=1,NS
      DO 1 I=1,NA
      M=M+1
      A(4,M) = A(4,I)
      DO 1 L=1,3
      A(L,M) = SYM(L,1,J)*A(1,I)+SYM(L,2,J)*A(2,I)+SYM(L,3,J)*A(3,I)
     1+TR(L,J)
      IF(A(L,M) - 1.) 11,10,10
   10 A(L,M) = A(L,M) - 1.
   11 IF(A(L,M)) 9,1,1
    9 A(L,M) = A(L,M) + 1.
    1 CONTINUE
      NA = M
      RETURN
      END
      SUBROUTINE PATIN
C     PATIN LIEST DIE EXPERIMENTELLE  PATTERSON VOM BAND
      DIMENSION A(4,100),NX(3),MX(3),SYM(3,3,24),TR(3,24),IPAT(12,528)
      DIMENSION TITLE(20)
      COMMON A,NA,NX,MX,SYM,TR,NS,TITLE,IPAT,ISCH,IPAG,NPAG,FAK
      REWIND 4
      DO 36 J=1,MX(3)
      READ(4) (IPAT(J,I),I=1,ISCH)
      JJ=J-1
      WRITE(6,38) JJ
   38 FORMAT(3H1Z=,I4)
   36 WRITE(6,29) (IPAT(J,I),I=1,ISCH)
   29 FORMAT(      1H0,24I5)
      RETURN
      END
```

§ 8 Literaturverzeichnis

[1] Sachse, Ber. 23, 1363 (1890)

[2] Mohr, J. Prakt. Chemie, 315 (1918)

[3] Werner, Conrad, Ber. 32, 3046 (1899)

[4] Hassel, Kringsstad, Tidskr. Kemi Bergvaesen 10, 128 (1930)

[5] Hassel, Sommerfeldt, Z. phys. Chemie (B) 40, 391 (1938)

[6] Londsdale, Smith, C. Philos. Mag. 28, 614 (1939)

[7] Krishna Murti, Indian J. Phys. 32, 460 (1958)

[8] Becket, Pitzer, Spitzer, J. Amer. Chem. Soc. 69, 2488 (1947)

[9] Benedetti, Corradini, Pedone, Post, J. Amer. Chem. Soc. 91, 4072 (1969)

[10] Benedetti, Corradini,Pedone, J.Amer. Chem. Soc. 91, 4075 (1969)

[11] Hosemann, Bagchi, Direct Analysis of Diffraction by Matter, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1962)

[12] Hosemann, Motzkus, Schoknecht, Fortschr. d. Physik, II, 1 (1954)

[13] Dreißig, Strukturbestimmung zweier p-Halogen-Phenyl-Diphenylphosphin-Oxide mit einem Automatischen Einkristalldiffraktometer (Dissertation)(1969)

[14] Siemens (Hrsg.), Automatisches Einkristalldiffraktometer nach W. Hoppe (Ausgabe 1969)

[15] Ruban, Poesia-Programme AED5 und ALS (unveröffentlicht)

[16] Howells, Phillips,Rogers, Acta Cryst. 3, 210 (1950)

[17] X-Ray-63 Handbuch, University of Washington, University of Maryland (1965)

[18] Johnson, ORTEP, A FORTRAN Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, Oak Ridge National Laboratory (1965)

[19] Sim, Comp. Methods and the Phase Problem in X-Ray-Crystal Analysis, Oxford, Pergamon Press (1961)

[20] J. G. White, Proc. Roy. Soc. A266, 440 (1962)

[21] Elementar-Analysen am Kalium-Salz der Trans-Cyclohexadicarbonsäure(1,4), Mikrolabor am Inst. f. Organische Chemie der FU Berlin (unveröffentlicht)

[22] Onken, Manual for some Computer Programs for X-Ray Analysis, Cambridge, Mass. (1964)

[23] Dreißig, Absorptionsprogramm ABSCOR (unveröffentlicht)(1969)

[24] Zurmühle, Praktische Mathematik, Springer, Berlin, Heidelberg (1965)

[25] Luger, Skripte „Die Methode der kleinsten Quadrate" (Mathematische Grundlagen), Inst. f. Kristallogr. der FU (1968)

[26] Rao, Sundaralingam, Acta Cryst. B25, 2509 (1969)

[27] Duchamp, Marsh, Acta Cryst. B25, 5 (1969)

[28] Sequeira, Srikanta, Chidambaram, Acta Cryst. B26, 77 (1970)

[29] van der Helm, Glusker, Johnson, Minkin, Burow, Patterson, Acta Cryst. B24, 578 (1968)

[30] Gupta, Sahu, Acta Cryst. B26, 61 (1970)

[31] Larsson, Nahringbauer, Acta Cryst. B24, 666 (1968)

[32] Ruban, Luger, Gitterkonstanten und Raumgruppe der Trans-Cyclohexandicarbonsäure(1,4) (unveröffentlicht)

[33] International Tables for X-Ray Crystallography, Birmingham (1952)

[34] Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. (1962)

Meinem verehrten Doktorvater, Herrn Prof. Dr. K. Plieth, möchte ich vielmals für die Stellung des Themas, für die Überlassung des Arbeitsplatzes und für seine zahlreichen Anregungen zur Durchführung der Arbeit danken.

Herrn Dr. G. Ruban danke ich für viele wichtige Hinweise und für seine Hilfe bei der Durchführung der Messungen.

Allen wissenschaftlichen und technischen Mitarbeitern des Institutes für Kristallographie sei für die große Mühe, mit der sie mir bei der Ausführung der verschiedensten Arbeiten behilflich waren, herzlich gedankt.

Herrn.Prof. Dr. J. Fuchs vom Institut für Anorganische Chemie verdanke ich einige entscheidende Hinweise zur Herstellung des Kaliumsalzes.

Die Mitarbeiter des Mikrolabors am Institut für Organische Chemie fertigten dankenswerterweise die Elementaranalysen an.

Allen Angehörigen der Rechenzentren des Fritz-Haber-Instituts der Max-Planck-Gesellschaft, des Hahn-Meitner-Instituts und des Deutschen Rechenzentrums in Darmstadt danke ich für die Bearbeitung der Computer-Berechnungen.

L E B E N S L A U F

Am 2. Juli 1943 wurde ich, Peter Luger, als einziges Kind des Kaufmannes Georg Luger und seiner Ehefrau Wally, geb. Wölz, in Berlin geboren.

Am 1. September 1949 wurde ich in die 16.Grundschule in Berlin-Kreuzberg eingeschult, von der ich Ostern 1955 auf das Hermann-Hesse-Gymnasium überwechselte. An dieser Schule legte ich am 21. 2. 1962 die Reifeprüfung ab.

Vom Wintersemester 1962/63 bis zum Wintersemester 1967/68 war ich an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Freien Universität Berlin immatrikuliert. Mein Studium in den Fächern Mathematik und Physik schloß ich am 5. Februar 1968 mit der Ersten Wissenschaftlichen Staatsprüfung für das Amt des Studienrates ab.

Seit April 1967 bin ich am Institut für Kristallographie der Fu tätig, seit dem 1. Juni 1969 als Wissenschaftlicher Assistent.

Die vorliegende Dissertation wurde dort vom Herbst 1968 bis zum Frühjahr 1970 unter der Leitung von Prof. Dr. K.Plieth durchgeführt.

Druck: Dissertationsdruckstelle, 1 Berlin 33